Über das

1-Phenyl-3-methyl-5-cyanpyrazol

und einige Derivate des Antipyrinchlorids.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Heinrich Rosenthal

aus **Siegen** (Westfalen).

ACAD. LIBRAT. BIBL.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1910.

Referent: Herr Professor Dr. A. Michaelis.

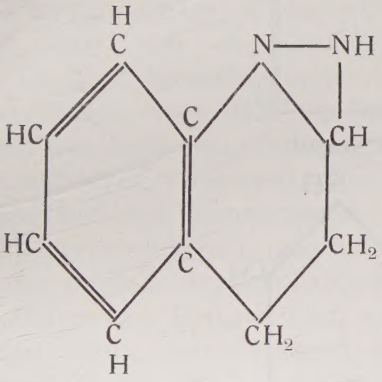
Meinen Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

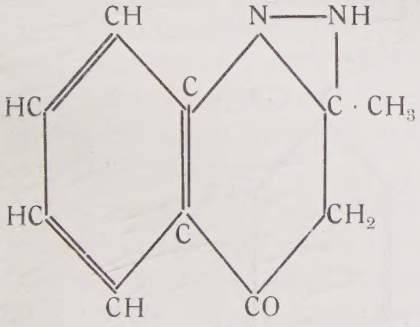
https://archive.org/details/IA41553620_0048

I. Theoretischer Teil.

Knorr[1]) stellte im Jahre 1883 durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessigester eine Verbindung her, welche er als Oxymethylchinizin ansprach[2]), dessen Grundform das hypothetische Chinizin sein sollte.



Chinizin

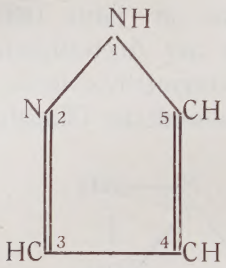


Oxymethylchinizin

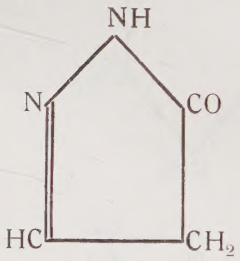
Nach den Ergebnissen seiner späteren Arbeiten verwarf jedoch Knorr diese Formel, und er erkannte in dem Kondensationsprodukte einen Abkömmling eines bis dahin ebenfalls unbekannten, fünfgliedrigen

[1]) B. 16, 2597.
[2]) B. 17, 546 u. 2034.

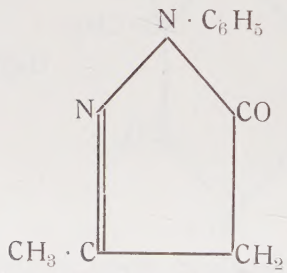
Ringes, den er Pyrazol nannte, abgeleitet, wie der Name schon sagt, vom Pyrrol durch Ersatz einer der der Imidogruppe benachbarten Methylgruppe durch Stickstoff. Die erhaltene Verbindung nannte er 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon[1]).



Pyrazol



Pyrazolon



1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Das Pyrazol und seine Derivate zeigen trotz ihrer 5-Gliederung, und obschon sie zwei Stickstoffatome enthalten, in ihrem Verhalten eine sehr große Ähnlichkeit

[1]) B. 18, 311, 931, 2256; A. 238, 137 u. 145.

mit dem Benzolring, eine größere, als das benzolähnliche Thiophen. So ist das Pyrazol äußerst beständig gegen Säuren und Alkalien, ferner auch gegen starke Oxydationsmittel, ja bisweilen widerstandsfähiger als selbst der Benzolkern; denn Knorr[1]) konnte durch Eintragen von feingepulvertem Kaliumpermanganat in eine schwefelsaure Lösung des 1-Phenylamido-3-methylpyrazols den Phenylrest vollkommen abspalten und E. Buchner[2]) verwandelte das 4-Phenylpyrazol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in das 4-Carbonsäurepyrazol; weiterhin zeigt sich die Beständigkeit des Pyrazolkernes in der Destillierbarkeit seiner Derivate. Analog wie im Benzolringe lassen sich im Pyrazolkern eingeführte aliphatische Radikale zur Carboxylgruppe oxydieren, rauchende Schwefelsäure verwandelt die Pyrazole in Sulfonsäuren[3]), und rauchende Salpetersäure liefert Nitrokörper, die zu Amidoverbindungen[4]) reduzierbar sind, die analog dem Anilin ebenfalls die Chlorkalkreaktion geben. Die Wasserstoffatome der Pyrazole sind, wenn auch mit unterschiedlicher Mühe, durch Halogen ersetzbar; das eingeführte Halogen sitzt wie in den Halogenbenzolen sehr fest und ist kaum reaktionsfähig. Auch aus den Jodpyrazolen entstehen, wie Michaelis und Omar Schmidt[5]) zeigten, Jodidchloride, die, zum Teil wenigstens, in Jodosoverbindungen, allerdings nicht in Jodoverbindungen, überzuführen waren.

Ehe es Michaelis und seinen Schülern gelang, 5-Halogen-, 3-Halogen- und 3-5-Dihalogen-Pyrazole mühelos durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Phosphoroxybromid auf die entsprechenden Pyrazolone bezw. Pyrazolidone herzustellen, — die Jodverbindungen lassen

---

[1]) A. 279, 220.
[2]) B. 26, 256, 27, 3249.
[3]) L. Knorr, B. 28, 715.
[4]) L. Knorr, B. 28, 715.
[5]) Diss. Rostock, 1909.

sich durch Austausch des Chlors bezw. Broms gegen Jod erhalten, — waren fast nur solche Halogenpyrazole bekannt, die das Halogen in 4-Stellung enthielten.

Der zuerst dargestellte 4-Halogenpyrazol-Abkömmling war das von Knorr[1]) durch Einwirkung von Brom auf Antipyrin erhaltene 4-Brom-Antipyrin. Bei der direkten Einwirkung von Halogen bevorzugt also das Halogen die 4-Stellung, den am weitesten vom Stickstoff entfernten Ort, was so zu erklären ist, daß das saure Eigenschaften besitzende Halogen von beiden Stickstoffatomen gleich stark angezogen wird und sich in der 4-Stellung festsetzen muß, um die Gleichgewichtslage herzustellen bezw. nicht zu stören.

Solcher Art dargestellte 4-Halogenpyrazole sind in großer Zahl bekannt; es mögen hier einige typische aufgezählt sein: 1-Phenyl-4-chlorpyrazol von O. Severini[2]), das 4-Brompyrazol von E. Buchner und Fritsch[3]), das 3-Phenyl-4-brompyrazol von L. Knorr[4]), das 3-Methyl-4-brompyrazol von L. Knorr und Macdonald[5]), das 1-3-5-Triphenyl-4-brompyrazol von L. Knorr und Laubmann[6]) und das 1-Phenyl-4-jodpyrazol von L. Balbiano[7]).

Die Bevorzugung der 4-Stellung durch Halogen gibt sich auch schon dadurch kund, daß der Eintritt des Halogens schon in der Kälte statthat, ja die Einwirkung kann unter Umständen zu stürmisch sich gestalten, so daß starke Abkühlung notwendig wird.

Erst wenn das Wasserstoffatom der 4-Stellung durch Halogen ersetzt ist, oder wenn die 4-Stellung schon durch

[1]) A. 238, 216.
[2]) B. 25, Ref. 914.
[3]) B. 26, Ref. 284; A. 273, 262.
[4]) B. 28, 698.
[5]) A. 279, 227.
[6]) B, 21, 1208.
[7]) B. 26, Ref. 194.

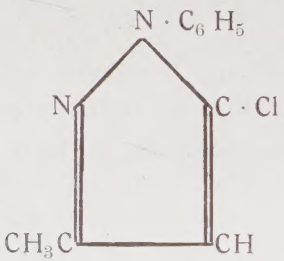
ein anderes Radikal besetzt war, kann Halogen in 3- oder 5-Stellung eintreten. Jedoch erfolgt dieser Eintritt niemals in der Kälte, sondern muß durch Erhitzen während längerer Zeit bei einem Halogenüberschusse unterstützt werden. Auf diese Weise erhaltene Halogenpyrazole sind beispielsweise das 1-Phenyl-3-4-dicarbonsäure-5-brompyrazol (L. Balbiano und O. Severini[1]), das 1-Phenyl-3-4- oder 4-5-Dibrompyrazol (L. Balbiano[2]) und das 1-Phenyl-3-4-5-tribrompyrazol (L. Balbiano[3]).

Enthält das Pyrazol in 1-Stellung den Phenylrest, so wird in diesem Wasserstoff erst dann durch Halogen substituiert, wenn alle Stellungen des Pyrazolkernes, vorausgesetzt, daß nicht schon Radikale vorhanden sind, durch Halogen ersetzt sind. So erhielten Balbiano und Severini[4]) durch Behandlung des 1-Phenyl-4-5-dicarbonsäurepyrazols mit überschüssigem Brom in alkalischer Flüssigkeit nach intermediärer Bildung von 1-Phenyl-4-5-dicarbonsäure-3-brompyrazol das 1-Bromphenyl-4-5-dicarbonsäure-3-brompyrazol, und Michaelis und Pasternack[5]) durch anhaltendes Einleiten getrockneten Chlorgases in 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol neben 1-Phenyl-3-methyl-4-5-dichlorpyrazol das 1-p-Chlorphenyl-3-methyl-4-5-dichlorpyrazol.

3- oder 5-Halogenpyrazole, in denen das Wasserstoffatom der 4-Stellung noch intakt ist, konnten nach obigen Ausführungen früher nicht dargestellt werden. Wohl hatte Knorr[6]) schon im Jahre 1887 die Herstellung von 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das entsprechende Pyrazolon zu erreichen versucht. Das Chlorpyrazol entstand jedoch

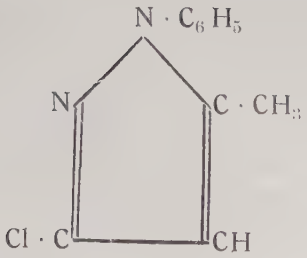
[1]) B. 26, Ref. 246.
[2]) B. 22, Ref. 556.
[3]) derselbe.
[4]) B. 26, Ref. 246.
[5]) B. 32, 2411.
[6]) A. 238, 178.

wider Erwarten nicht, sondern das Phosphorpentachlorid dissoziierte in Phosphortrichlorid und Chlor, und letzteres wirkte auf die 4-Stellung des Pyrazolons vollständig chlorierend, so daß 1-Phenyl-3-methyl-4-dichlorpyrazolon gebildet wurde. Erst Michaelis und Röhmer[1]) gelang es durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid bezw. Phosphoroxybromid auf Pyrazolon die Halogenpyrazole glatt zu bekommen. Die Pyrazolone reagieren dabei nicht in der Keton- sondern in der Enolformel, und es wird die Hydroxylgruppe einfach durch Chlor bezw. Brom ersetzt. Es entstand so nach Michaelis und Röhmer[2]) aus 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol, nach Michaelis und C. Mayer[3]) aus 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon das 1-Phenyl-5-methyl-3-chlorpyrazol und nach Michaelis und Röhmer[4]) aus 1-Phenylpyrazolidon das 1-Phenyl-3-5-Dichlorpyrazol, wobei intermediär die Bildung von 1-Phenyl-3-chlor-5-pyrazolon stattfindet.

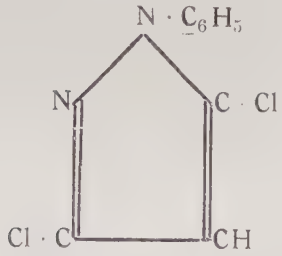


1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol

[1]) B. 31, 2907, 3193.
[2]) derselbe.
[3]) A. 338, 285.
[4]) B. 31, 2907.



1-Phenyl-3-chlor-5-methylpyrazol



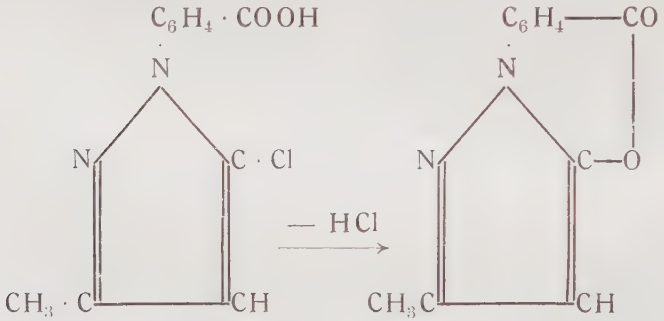
1-Phenyl-3-5-dichlorpyrazol.

Alle Halogenpyrazole haben die Eigenschaft, ob das Halogen direkt in den Kern eingeführt wurde (4-Stellung), oder ob die Verbindung nur indirekt darstellbar war (3- oder 5-Stellung), das Halogen analog den Halogenbenzolen sehr fest zu halten, so fest, daß kaum noch eine Reaktionsfähigkeit vorhanden ist. Sind mehrere Halogenatome eingetreten, dann machen sich allerdings Unterschiede in der Ersetzbarkeit geltend. So ist nach H. Behn[1]) im 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol das Chlor durch Reduktion mit Jodwasserstoff leicht durch Wasserstoff ersetzbar; dagegen läßt sich das Halogen in 3-Stellung auf diese Art nicht herauslösen. Nach Michaelis und Simon[2]) geht die Reduktion des 1-Phenyl-3-5-dichlor-4-azobenzolpyrazols bei der Einwirkung von

[1]) Diss. Rostock, 1900.
[2]) A. 338, 218.

alkalischen Reduktionsmitteln nur bis zum 1-Phenyl-3-chlor-4-azobenzolpyrazol.

Verhältnismäßig leicht spaltet sich das Chlor solcher 5-Chlorparazole ab, deren in 1-Stellung befindliche Phenylgruppe ein Carboxyl enthält. Solche 1-Carboxylphenyl-5-chlorpyrazole sind von Michaelis und seinen Schülern Eisenschmidt, Krug, Leo und Ziesel[1]) dargestellt worden. Beim Erhitzen derselben bezw. bei der Destillation spalten sie Chlorwasserstoff ab unter Bildung von Anhydriden, denen Michaelis und Leo den Klassennamen Pyrazo-iso-cumarazone gaben.



1-Carboxylphenyl-3-methyl-5-Chlorpyrazol.

3-Methylpyrazo-iso-cumarazon.

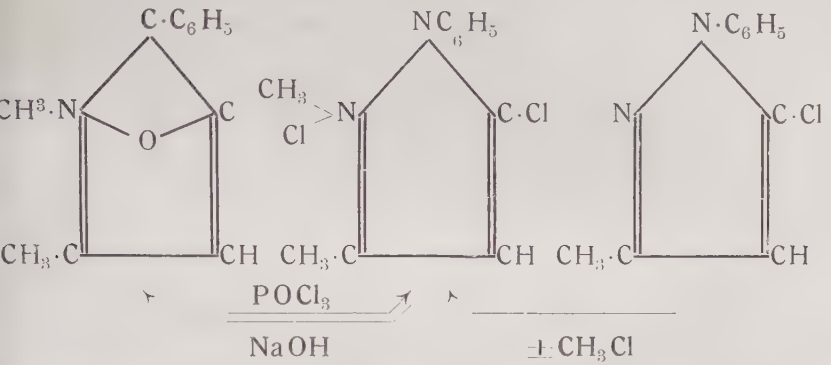
Durch Eintritt von Radikalen in den Pyrazolkern wird das Halogen etwas gelockert, doch nicht in dem Maße, daß es nun leicht substituierbar wäre.

Trotzdem sollten Versuche angestellt werden, ob ein Ersatz des Halogens in der 5-Stellung durch Radikale irgendwelcher Art zu erzwingen sei, Versuche, die, falls sie gelangen, ein großes Feld vieler und interessanter Verbindungen eröffneten. Es mußte dazu ein Halogenpyrazol gewählt werden, dessen Halogen möglichst beweglich war, und in dieser Hinsicht erwies sich das Chlormethylat des

[1]) Diss. Rostock, 1904, 1906, 1908 und 1909.

1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols, auch seiner bequemen Zugänglichkeit wegen, am geeignetsten.

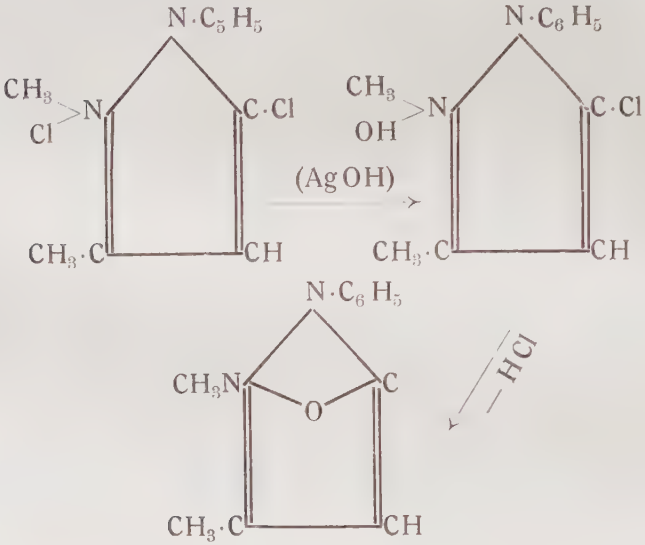
Das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols kann man nach zwei Methoden darstellen, entweder durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Antipyrin, der einfachste Weg, wobei der Brückensauerstoff durch zwei, in 2- und 5-Stellung eintretende Chloratome ersetzt



Antipyrin — Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol — 1-Phenyl-3-Methyl-5-chlorpyrazol

wird, oder durch Addition von Jodmethyl an 1-Phenyl-3 methyl-5-chlorpyrazol und Ersatz des Jodes in 2-Stellung durch Chlor beim Erwärmen mit Silberchlorid. Die Additionsfähigkeit der Pyrazole von Halogenalkylen beruht auf der Anwesenheit des tertiären Stickstoffatoms der 2-Stellung, wobei dasselbe aus der 3-Wertigkeit in die 5-Wertigkeit übergeht. Das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazols wird gemäß seiner Bildung auch kurzweg Antipyrinchlorid genannt. Es spaltet beim Erhitzen leicht Chlormethyl ab, wobei das 1-Phenyl-3-methyl-5-chlorpyrazol überdestilliert; beim Erwärmen mit Natronlauge wird Antipyrin regeneriert. Letztere Reaktion verläuft in zwei Phasen, deren erstere bei Anwendung von feuchtem Silberoxyd an Stelle der Natronlauge einwands-

frei nachgewiesen werden konnte (Michaelis und Behn[1]) und Michaelis und Goerlich[2]). In dieser ersten Phase bildet sich ein Ammoniumhydroxyd, das durch Abspaltung von Chlorwasserstoff in das Anhydrid, in Antipyrin übergeht.



Das Chlor der 5-Stellung tritt also in den Chlormethylaten beim Behandeln mit Natronlauge oder mit feuchtem Silberoxyd leicht aus, was um so auffälliger ist, als beide Reagentien auf das Chlorpyrazol selbst ohne jeden Einfluß bleiben. Es muß angenommen werden, daß das dreiwertige Stickstoff der 2-Stellung infolge seiner Übergangsfähigkeit in die 5-Wertigkeit das Halogen der 5-Stellung stark anzieht, es also reaktionsunfähig macht, was sofort nachläßt, sobald das Stickstoffatom vollkommen in seinen Valenzen gesättigt ist. Das Antipyrinchlorid reagiert aber nicht allein mit Alkalien, sondern auch ebenso

[1]) Diss. Rostock, 1900.
[2]) Diss. Rostock, 1903.

leicht mit Kaliumsulfhydrat, Kaliumhydroselenid, Ammoniak Anilin, Phenylhydrazin usw. unter Bildung von Thiopyrin, Selenopyrin, Iminopyrin, Anilopyrin und Phenylhydrazinopyrin, alles Verbindungen, die im Laboratorium der Universität Rostock zuerst hergestellt worden sind. Das Antipyrinchlorid könnte man in Anlehnung an vorige Namen als Dichlorpyrin bezeichnen.

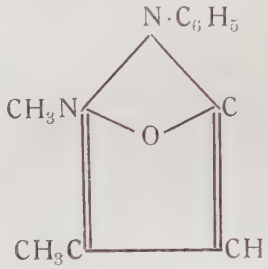
Die Art des Halogens spielt bei obigen Umsetzungen eine große Rolle, da nur dann ein glatter Verlauf stattfindet, wenn sich in 5-Stellung Chlor befindet. Ist das Chlor durch Brom oder Jod ersetzt, was meist durch Erhitzen der Chlorpyrazole mit Brommethyl oder Jodmethyl durch Halogenaustausch leicht erreicht werden kann, dann ist zu beobachten, daß mit steigendem Atomgewicht der Halogene die Schwierigkeiten der Umsetzungen wachsen, und zwar so, daß z. B. das Jodmethylat des 1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-Jodpyrazols beim Behandeln mit Natronlauge kein Antipyrin mehr bildet (Michaelis und Behn[1]).

Deshalb wurde, wie schon gesagt, zu den anzustellenden Kondensationsversuchen das Antipyrinchlorid gewählt, das nach Michaelis und Pasternack[2]) durch Erhitzen von Phosphoroxychlorid und Antipyrin während 5 Stunden auf 150° dargestellt wurde. Das nebenbei durch Abspalten von Chlormethyl entstehende Chlorpyrazol wurde nach Zerstörung des Phosphoroxychlorid-Überschusses durch Ausschütteln mit Äther, in dem das Antipyrinchlorid nicht löslich ist, entfernt. Die wässerige Lösung wurde nach dem Neutralisieren mit Natriumcarbonat zur Trockne verdampft und aus dem Rückstande das Antipyrinchlorid mit absolutem Alkohol ausgezogen.

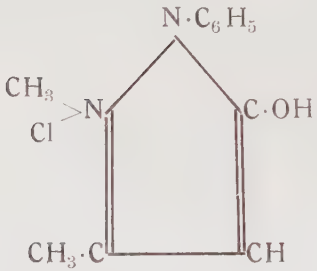
Da das Antipyrinchlorid im Verlaufe der Arbeit in großen Mengen gebraucht wurde, versuchte ich es, wenn

[1]) Diss. Rostock, 1900.
[2]) B. 32, 2406.

möglich, durch Einwirkung von konz. Salzsäure auf Antipyrin herzustellen. Doch führten die Versuche nicht zum Ziele, da nur das chlorwasserstoffsaure Antipyrin zu erhalten war, während die Hydroxylgruppe nicht durch das Chlor der Salzsäure ersetzbar war.



Antipyrin



Chlorwasserstoffsaures Antipyrin.

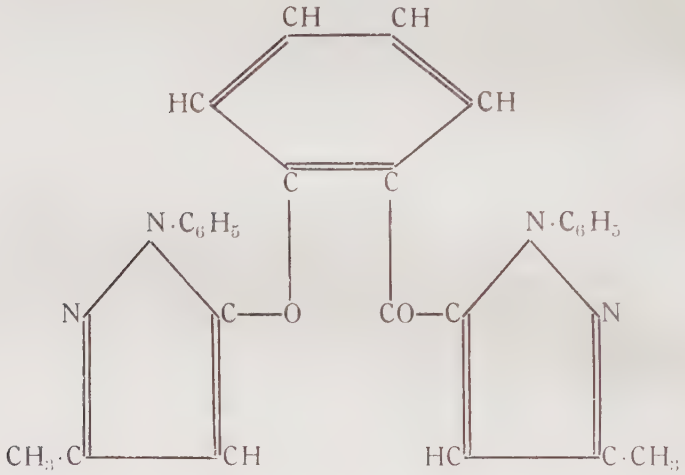
Bei den Reaktionsversuchen galt es nun von vornherein zwei Punkte ins Auge zu fassen, bei deren Beobachtung allein ein Erfolg zu erwarten war. Erstens durfte nicht in Lösungsmitteln gearbeitet werden, in denen Alkali enthalten war oder entstehen konnte, da dann leicht Antipyrin regeneriert würde, und zweitens durfte die Temperatur nur so hoch getrieben werden, daß kein Chlormethyl abgespalten werden konnte, weil ja das gebildete Chlorpyrazol das Halogen zu fest hält, und nach Abspaltung des Chlormethyl keine Umsetzung mehr erfolgen konnte.

In Berücksichtigung dieser Erwägungen häuften sich natürlich die Schwierigkeiten ev. Umsetzungen noch mehr.

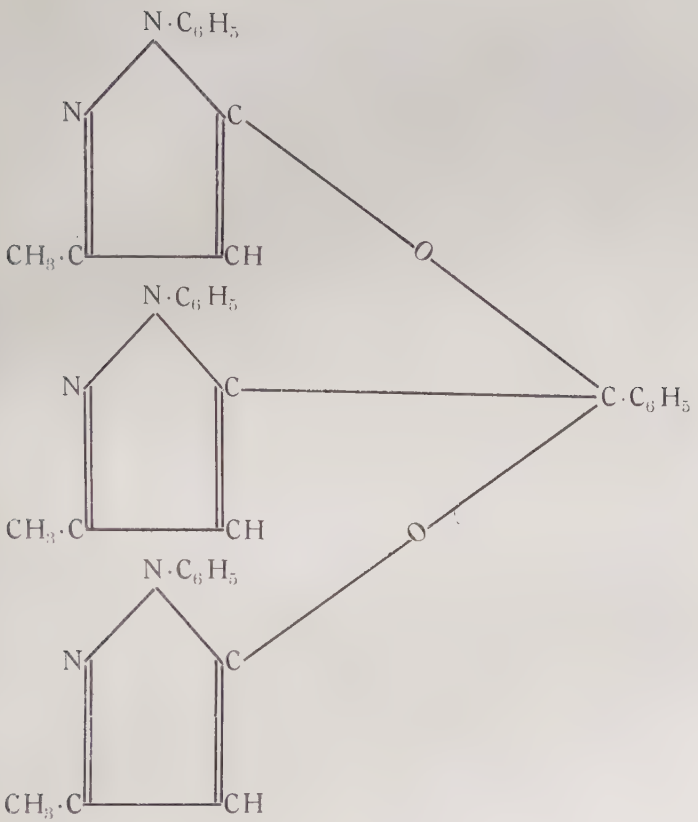
Versuche, bei denen Ameisensäureaethylester und Natriumacetessigester mit Antipyrinchlorid zusammengebracht wurden, verliefen völlig resultatlos. Bei Anwendung des Natriumacetessigesters in alkoholischer Lösung bildete sich Natriumaethylat, welches auf das Antipyrinchlorid unter Rückbildung zu Antipyrin einwirkte; dagegen reagierte trockner Natriumacetessigester mit Antipyrinchlorid, zu einem feinen Pulver zerrieben, beim Erhitzen in indifferenten Flüssigkeiten, wie Äther und Benzol, auch unter Druck überhaupt nicht. Der Verlauf des Kondensationsversuches mit Ameisensäureaethylester war so gedacht, daß ein 4-Carbonsäureesterpyrazol bezw. dessen Chlormethylat entstehen sollte, deren freie Säure auf anderem Wege schon dargestellt war und in der Literatur beschrieben ist. Auf eine neue Art, die später beschrieben werden soll, gelang die Herstellung der Säure doch noch.

Weiterhin wurde versucht Aldehyde mit dem Antipyrinchlorid in Wechselwirkung zu bringen. Formaldehyd blieb ohne jede Einwirkung, so daß das Ausgangsmaterial neben wenig Chlorpyrazol wiedergewonnen wurde. Dagegen gelang es mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd Einwirkungsprodukte zu erhalten. Diese sind nicht analog konstituiert, und es scheint die Gegenwart der Phenolgruppe des Salicylaldehydes nicht ohne Einfluß auf die Kondensation zu sein. Nach meinen Untersuchungen wirkte Salicylaldehyd wahrscheinlich so auf 2 Mol. Antipyrinchlorid ein, daß sowohl das Wasserstoffatom des Phenoles als auch das Wasserstoffatom der Aldehydgruppe mit je einem Chlor des Antipyrinchlorides in der 5-Stellung unter Austritt von Chlorwasserstoff reagierte, wobei gleichzeitig infolge der erhöhten Temperatur die beiden Chlormethyle abgespaltet wurden. Es resultierte demnach folgender Körper, dessen Zusammensetzung durch die Analyse und durch Ermitte-

lungen des Molekulargewichts festgestellt wurde. Wesentlich komplizierter verlief die Reaktion bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Antipyrinchlorid. Hier wirkten 1 Mol. Benzaldehyd auf 3 Mol. Antipyrinchlorid unter Austritt von 3 Mol. Chlorwasserstoff und unter Abspaltung von 3 Mol. Chlormethyl. Analyse und Molekulargewichts-



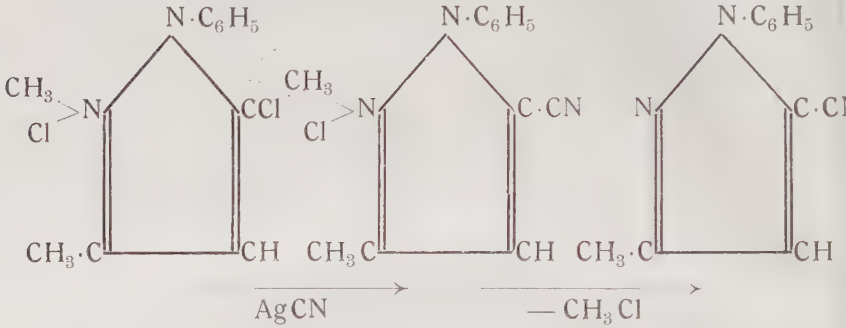
bestimmungen ergaben die Formel $C_{37}H_{32}N_6O_2$. Wahrscheinlich ist, daß der Benzaldehyd als Hydrat $C_6H_5CH(OH)_2$ gewirkt hatte, und daß die 3 Wasserstoffatome der Aldehydgruppe mit je einem Chloratom aus der 5-Stellung von 3 Mol. Antipyrinchlorid in Reaktion getreten waren unter Bildung der Verbindung folgender Konstitution:



Leider war es nicht möglich, dieses unterschiedliche und interessante Verhalten der beiden Aldehyde gegen Antipyrinchlorid weiter zu verfolgen, da die sehr schlechten Ausbeuten ein unüberwindbares Hindernis bildeten.

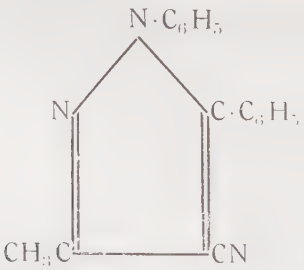
Einen vollen Erfolg, in theoretischer Hinsicht wenigstens, ergaben die Versuche, das Chlor der 5-Stellung durch die Cyangruppe zu ersetzen. Es bildete sich bei Anwendung von Silbercyanid auf Antipyrinchlorid in alkoholischer Lösung, nicht dagegen bei Anwendung von Quecksilbercyanid oder von Kalium-Silbercyanid in wässeriger Lösung, das Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-

5-cyanpyrazols, welches als solches nicht isolierbar war, da es noch Silberchlorid oder Silbercyanid gebunden hielt, wahrscheinlich in Form eines Doppelsalzes, das nicht ohne Zersetzung des Körpers entfernt werden konnte.



Bei der Destillation ging Cyanpyrazol als bald erstarrendes Öl über, indem gleichzeitig Chlormethyl abgespalten wurde. Durch tiefere Zersetzung bildeten sich große Mengen eines widerwärtig riechenden Gases, das wahrscheinlich aus organischen Cyanverbindungen bestand und schon in geringen Mengen eingeatmet, was sich nicht umgehen ließ, Übelkeit und sogar einmal Ohnmacht im Gefolge hatte. Die Ausbeute an Cyanpyrazol, das in geruchlosen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln kristallisierte, betrug aus 100 gr Antipyrinchlorid im günstigsten Falle 1 gr.

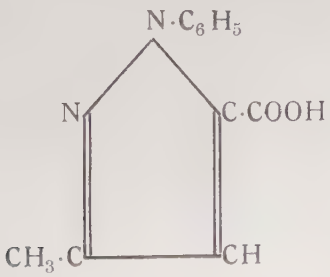
Soweit sich bei der Durchsicht der Literatur ergab, ist bis jetzt nur ein Pyrazol bekannt, das eine Cyangruppe



enthält, nämlich das 1-5-Diphenyl-3-methyl-4-cyanpyrazol, das von P. S. Burns[1]) durch Kondensation von α-Cyanbenzoylaceton mit Phenylhydrazin dargestellt wurde. Dagegen ist kein Cyanid bekannt, das durch direkten Austausch von Halogen gegen die Nitrilgruppe hergestellt wäre.

Von dem Cyanpyrazol ließ sich das Jodmethylat durch Addition von Jodmethyl nicht erhalten; es entstand jedoch auf einem Umwege durch Umsetzung des mittels Dimethylsulfat darstellbaren, natürlich nicht isolierten Schwefelsäuremethylestermethylates mit Jodkalium in wässeriger Lösung.

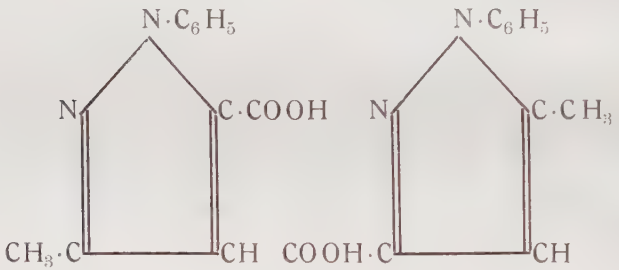
Das 1-Phenyl-3-methyl-5-cyanpyrazol ließ sich als Nitril mit Natronlauge in wässeriger Lösung leicht verseifen, wobei als äußeres Zeichen der Säurebildung sich Ammoniak entwickelte, und die Kristalle des Cyanpyrazols allmählich in Lösung gingen. Nach dem Ansäuern der Lösung mit einer organischen Säure konnte dann das entstandene 1-Phenyl-3-methyl-5-carbonsäurepyrazol



gewonnen werden. Diese Säure ist auf anderem Wege schon dargestellt worden und zwar zuerst von Friedrich Ach[2]) als Endprodukt mehrerer Reaktionen. Durch Behandeln des Phenylhydrazon-Lävulinsäureanhydrides mit

[1]) B. 26, Ref. 272.
[2]) A. 253, 47; B. 22, Ref. 673.

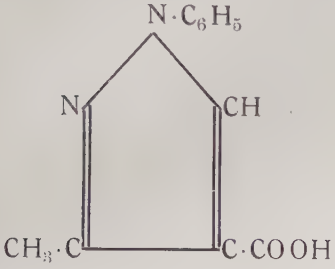
Phosphorpentachlorid erhielt er das Phenylmethylchlorpyridazon, das durch alkoholisches Kali in Phenylmethylaethoxypyridazon übergeführt wurde. Durch Verseifen des Äthers gelangte er zum Phenylmethylhydroxypyridazon, das sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf höhere Temperatur in 1-Phenyl-3-methyl-5-carbonsäurepyrazol umlagert. Die gleiche Säure (siehe den experim. Teil) erhielten später auch L. Claisen und P. Roosen[1]) als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetylbrenztraubensäure, wobei hauptsächlich 1-Phenyl-3-carbonsäure-5-methylpyrazol entstand.



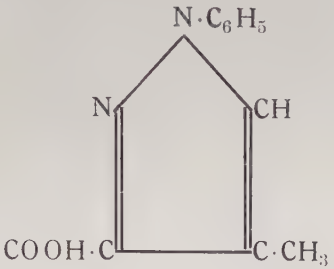
Mit unserer Säure isomere Säuren, also gleichfalls je eine Phenyl-, eine Methyl- und eine Carboxylgruppe natürlich in anderen Stellungen enthaltend, sind noch mehrere bekannt, so das schon eben erwähnte 1-Phenyl-3-carbonsäure-5-methylpyrazol, ferner zwei von L. Balbiano und L. Severini[2]) im Verlaufe einer Operation erhaltene Säuren, das 1-Phenyl-3-methyl-4-carbonsäurepyrazol und das 1-Phenyl-3-carbonsäure-4-methylpyrazol, die durch Oxydation von 1-Phenyl-3-4-Dimethylpyrazol entstehen. Weiterhin sind noch bekannt das 1-Phenyl-4-carbonsäure-5-methylpyrazol (L. Claisen

[1]) A. 278, 288; B. 27, Ref. 362.
[2]) B. 25, Ref. 944.

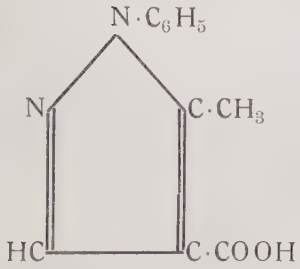
und Niegemann[1]) und das 3-Methyl 4-carbonsäure-5-phenylpyrazol von Sjollema[2]).



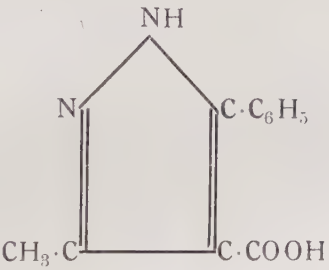
1-Phenyl-3-methyl-4-carbonsäurepyrazol



1-Phenyl-3-carbonsäure-4-methylpyrazol



1-Phenyl-4-carbonsäure-5-methylpyrazol.



3-Methyl-4-carbonsäure-5-phenylpyrazol.

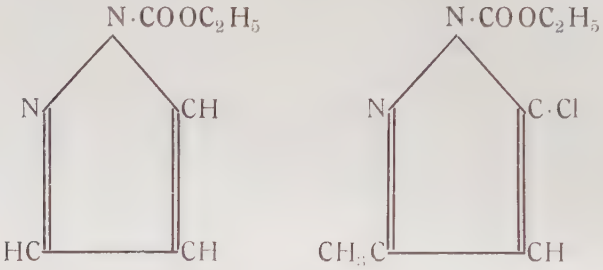
Darnach gibt es jetzt 5 Wege zur Darstellung von Pyrazolcarbonsäuren:

1. Durch Verseifen der Cyanpyrazole. Die von mir dargestellte 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolcarbonsäure ist die erste nach dieser Methode erhaltene Säure.

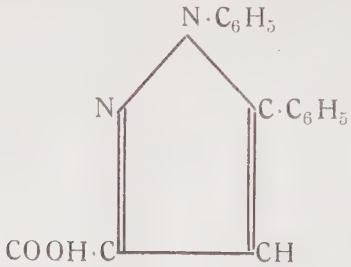
2. Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf in 1-Stellung nicht alkylierte oder alkylierte Pyrazole.

[1]) A. 278, 270.
[2]) B. 279, 248; B. 27, Ref. 640.

Die Carboxylgruppe tritt natürlich in 1-Stellung. So wurde von Knorr[1]) aus Pyrazol das 1-Carbonsäure-äthylesterpyrazol, und von Omar Schmidt[2]) aus 3-Methyl-5-chlorpyrazol das 1-Carbonsäureäthylester-3-methyl-5-chlorpyrazol gewonnen.

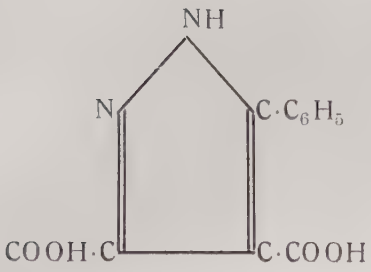


3. Durch Kondensation von β-Diketoncarbonsäuren oder Oxymethylenketoncarbonsäuren mit Hydrazinen, durch Addition von Diazoessigester an Acetylen-mono und -dicarbonsäuren und durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf γ-Diketonsäuren. Aus Benzoylbrenztraubensäure und Phenylhydrazin bildet sich 1-5-Diphenyl-3-carbonsäurepyrazol (Beyer und Claisen[3]).

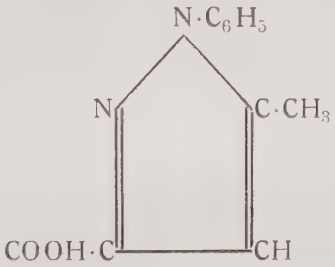


Phenylpropiolsäure addiert Diazoessigester zu 3-4-Dicarbonsäure-5-Phenylpyrazol, wobei nebenher noch 3-5-Dicarbonsäure-4-phenylpyrazol entsteht (E. Buchner

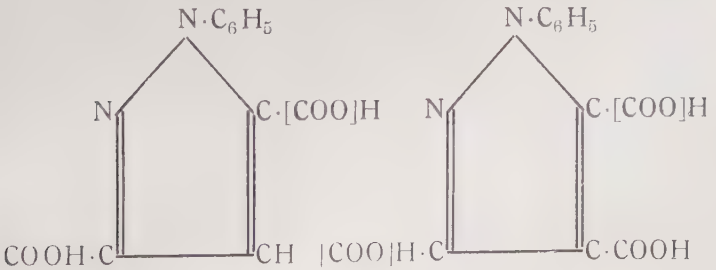
[1]) B. 28, 716.
[2]) Diss. Rostock 1909.
[3]) B. 20, 2186.



und Fritsch[1]). Acetonylacetessigester kondensiert sich mit Diazobenzolchlorid zu 1-Phenyl-3-carbonsäure-5-methylpyrazol (A. Bischler[2]).



4. Durch Abspalten von Kohlendioxyd aus Di- bezw. Tricarbonsäuren durch Erhitzen.



So geht das 1-Phenyl-3-5-dicarbonsäurepyrazol beim vorsichtigen Erhitzen in 1-Phenyl-3-carbonsäurepyrazol

[1]) B. 27, 3247; 26, 257.
[2]) B. 26, 1886.

über (Claisen und P. Roosen[1]) und das 1-Phenyl-3-4-5-tricarbonsäurepyrazol spaltet leicht 2 Mol. Kohlendioxyd ab unter Entstehen von 1-Phenyl-4-carbonsäurepyrazol (L. Knorr und Laubmann[2]).

5. Durch Oxydation aliphatischer Radikale des Pyrazolkernes mit Kaliumpermanganat, Ferricyankalium und Chromsäure. Letztere ist zuerst von Michaelis und Sudendorf[3]) benutzt worden. In Anwendung dieser Methode erhielt z. B. Michaelis und Greiss[4]) aus 1-Phenyl-3-4-dimethyl-5-chlorpyrazol das 1-Phenyl-3-methyl-4-carbonsäure-5-chlorpyrazol. In den Pyrazolen lassen sich alle aliphatischen Reste, gleichgültig in welcher Stellung, zur Carboxylgruppe oxydieren, während dies auffallender Weise in den Pyrazolonen überhaupt nicht möglich ist, da der ganze Kern dabei zerstört wird.

Die Pyrazolcarbonsäuren haben alle die Eigenschaft, Kohlensäure in der Hitze abzuspalten, so daß einfache Pyrazole entstehen. Es macht sich jedoch insofern ein Unterschied der Stellung bemerkbar, als die Carboxylgruppe der 4-Stellung verhältnismäßig viel beständiger ist als das Carboxyl der 3- oder 5-Stellung, — dementsprechend entstehen die 4-Carbonsäurepyrazole auch leichter bei der Oxydation — so daß man durch Erhitzen der Di- und tricarbonsäurepyrazole die 4-Carbonsäurepyrazole darstellen kann. Das von mir erhaltene 1-Phenyl-3-methyl-5-carbonsäurepyrazol spaltete, wie schon anderwärts beobachtet wurde (Fr. Ach[5]), Claisen und Roosen[6]), beim Erhitzen ebenfalls Kohlendioxyd ab und ging dabei über in 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol.

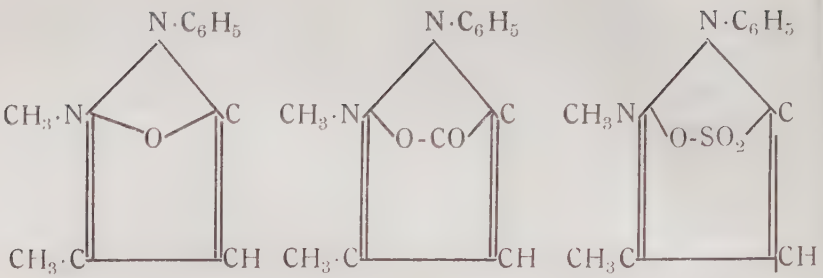
[1]) B. 24, 1890; A. 278, 273.
[2]) B. 22, 179.
[3]) B. 33, 26, 18.
[4]) Diss. Rostock. 1901.
[5]) A. 253, 55.
[6]) A. 278, 290.

Alle oben besprochenen Pyrazolcarbonsäuren haben das gemein, daß die Carboxylgruppe im Pyrazolkern steht. Es sind aber auch viele Pyrazole bekannt, die eine Carboxylgruppe in einer Seitenkette haben, wie das 1-Carboxylphenylpyrazol (Balbiano[1]) und das 1-Phenyl-3-carbonsäure-4-essigsäure-5-methylpyrazol (Wislicenus[2]).

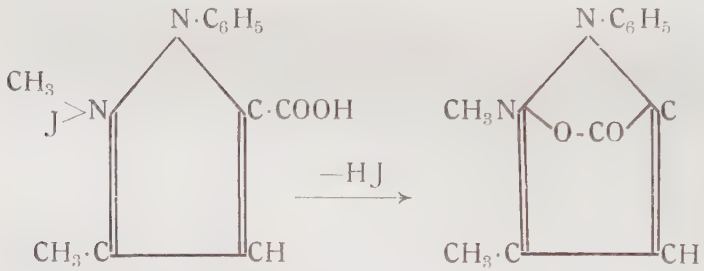
Von dem 1-Phenyl-3-methyl-5-carbonsäurepyrazol stellte ich das Bariumsalz, ferner das Jodmethylat und den in schönen, seidenglänzenden, farblosen Nadeln kristallisierenden Aethylester her. Das Jodmethylat des Esters lieferte bei der Verseifung das Jodmethylat der Säure und beim Behandeln mit Silberchlorid das Chlormethylat des Aethylesters. Die Reindarstellung des Chlormethylates war nicht zu erreichen, da dasselbe infolge seiner großen Hygroskopizität, sobald es mit der Luft in Berührung kam, zerfloß. Daß tatsächlich das Chlormethylat des Aethylesters vorlag, geht daraus hervor, daß nach der Verseifung des Esters das Chlormethylat der Säure erhalten wurde, das verhältnismäßig beständiger war als das Ausgangsprodukt.

Interessant war das Verhalten des Jodmethylates des Esters bei der Behandlung mit feuchtem Silberoxyd; es bildete sich nämlich als Endprodukt ein inneres Anhydrid, das erste seiner Art. Dasselbe kann schematisch mit dem Antipyrin verglichen werden, wenn an Stelle des Brückensauerstoffs der Carboxylrest tritt, und kann auch ferner verglichen werden mit den bei der Behandlung mit Chlorgas entstehenden Oxydationsprodukten der Thiopyrine, die von Michaelis und Bindewald[3]) Thiopyrintrioxyde genannt wurden.

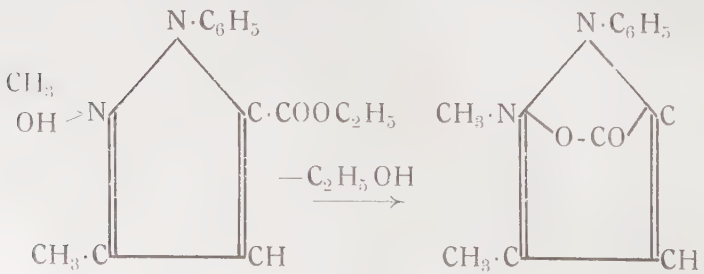
[1]) B. 22, Ref. 554.
[2]) B 21, 2585.
[3]) A. 320, 18.



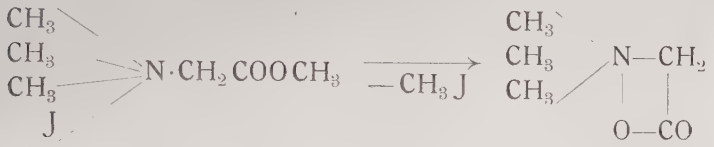
Die Bildung des Anhydrides, das mit 1 Mol. Wasser kristallisiert, kann so erklärt werden, daß das feuchte Silberoxyd den Ester verseift, und daß sich weiterhin Jodwasserstoff abspaltet.



Wahrscheinlicher ist es jedoch, daß, wie beim Antipyrinchlorid, durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd das Ammoniumhydroxyd entsteht, aus dem sich beim Erwärmen unter Bildung des Anhydrides Alkohol abspaltet.



Diese Bildung des Anhydrides ist ganz analog der des Betains, so daß beide vollkommen in Paralelle gestellt werden können. Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Glycocollsilber in methylalkoholischer Suspension erhielt Kraut[1]) das Jodmethylat des Dimethylglycocollmethylesters, welches beim Erwärmen mit Kalilauge und nach dem Ansäuern mit Salzsäure in Betain übergeführt wurde.



Weitere Versuche mit dem 1-Phenyl-3-methyl-5-cyanpyrazol bezw. mit der Säure anzustellen, verbot leider die äußerst mangelhafte Ausbeute der ersteren Verbindung.

Gleichfalls ließ die Ausbeute des Kondensationsproduktes bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Antipyrinchlorid sehr zu wünschen übrig, da auch hier Nebenreaktionen störend bemerkbar wurden. Es wurde deshalb die Reaktion in die gewünschte Richtung zu zwingen erstrebt und zu diesem Zwecke dem Reaktionsgemische Zinkoxyd zugesetzt. Doch es ergab sich, daß hierbei keine Spur des Kondensationsproduktes gebildet wurde. Ein Teil des Antipyrinchlorides spaltete sich in Chlormethyl und Chlorpyrazol, ein anderer Teil wurde durch das Zinkoxyd in Antipyrin umgewandelt, während das gebildete Zinkchlorid mit einem dritten Teil des Antipyrinchlorids ein Doppelsalz lieferte. So erhielt ich dasselbe in schönen weißen Kristallen von der Formel:

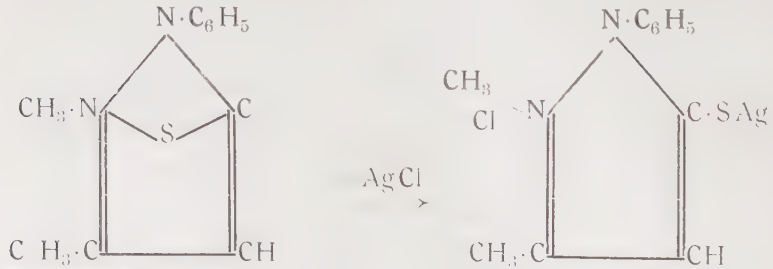
$$2(C_{11}H_{12}N_2Cl_2) + ZnCl_2.$$

Weitere Untersuchungen ergaben, daß dem Antipyrinchlorid in hervorragendem Maße die Fähigkeit zukommt, auch mit anderen Salzen ähnliche gut kristallisierende Verbindungen zu bilden.

[1]) A. 182, 180.

Die Eigenschaft, Doppelsalze zu bilden, ist bei den Pyrazolen bezw. ihren Abkömmlingen eine bekannte Tatsache. Man muß jedoch die eigentlichen Salze der Pyrazolone und Thiopyrazolone von denen wohl unterscheiden, die dadurch entstehen, daß letztere infolge der Nichtbesetzung der 2-Stellung in 4-Stellung durch Metall ersetzbare Wasserstoffatome besitzen. Denn in allen Körpern, die die Gruppierung — CH_2CO — enthalten, sind ein oder auch beide Wasserstoffatome der Methylengruppe durch Metall vertretbar. Salze solcher Art sind z. B. das von K n o r r[1]) hergestellte 1-Phenyl-3-methyl-4- oder 5-natriumpyrazolon. An Stelle des Natriums wurde auch Cobalt, Kupfer, Uran und Silber eingeführt. Das Metall kann in 4- oder 5-Stellung stehen, je nachdem man die Keton- oder die Enolform im Pyrazolon annimmt. Auch von M i c h a e l i s und P a n d e r[2]) ist ein Quecksilbersalz des1-Phenyl-3-methyl-5-thiopyrazolons erhalten worden.

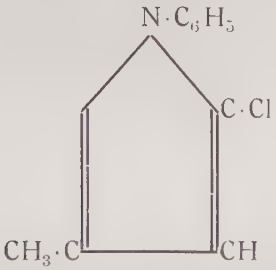
Ähnliche Verbindungen, die jedoch durch Addition entstehen, bildet das Thiopyrin, die von B i n d e w a l d[3]), S c h i n d l e r[4]) und S a l f e l d[5]) bearbeitet sind. Mit Chlorsilber z. B. bildet das Thiopyrin die Verbindung: $C_{11}H_{12}N_2S + AgCl$, in der das Silber nach Sprengung der Brücke an den Schwefel, das Chlor an den Stickstoff getreten ist.



[1]) A. 238, 152.
[2]) A. 361, 267.
[3]) A. 320, 12.
[4]) Diss. Rostock, 1906.
[5]) Diss. Rostock, 1910.

Nach derselben Art bildet auch das Antipyrin Doppelsalze z. B. mit $CuCl_2$ (Schuyten[1]), mit $ZnCl_2$, mit CdJ_2 und mit $FeCl_3$.

Die Doppelsalze des Antipyrinchlorids sind jedoch anderer Art und entsprechen den Doppelsalzen des Ammoniumchlorids und der salzsauren Salze der organischen Basen; denn das Antipyrinchlorid ist ja nichts anderes als ein quaternäres Ammoniumchlorid, bei dem 3 Wasserstoffatome des Ammoniums durch den dreiwertigen Rest



ersetzt sind: CH_3N ($\equiv C_{11}H_9NCl$)Cl. Das Chlorammonium bildet z. B. mit Chlorzink das Doppelsalz $2NH_4Cl + ZnCl_2 + H_2O$. Ferner ist bekannt das Bleitetrachlorid-Doppelsalz: $2NH_4Cl + PbCl_4$, welches fest und beständig ist, während Bleitetrachlorid allein ein unbeständiges Öl bildet. Auch bilden $FeCl_2$, $MnCl_2$, $CuCl_2$, $HgCl_2$, $PtCl_2$, $PtCl_4$ und $PdCl_2$ mit Ammoniumchlorid Doppelsalze von der Zusammensetzung $2NH_4Cl \cdot RCl_2 + nH_2O$. Auch das salzsaure Methylamin und das salzsaure Aethylamin bilden solche Salze $2(CH_3NH_2 \cdot HCl)$ oder $2(C_2H_5NH_2 \cdot HCl) + HgCl_2$ oder $PdCl_2$ (Topsoe[2]).

Ferner sind bekannt die salzsauren Doppelsalze von Pyridin, $2(C_6H_5N \cdot HCl) + ZnCl_2$, Tombeck[3]) oder

[1]) C. 99 (2) 37.
[2]) J. 1883, 618, 619.
[3]) A. Ch. (7) 21, 441.

$2(C_6H_5N \cdot HCl) + NiCl_2$, Reizenstein[1]), Pfeiffer[2]), von Chinolin, $2(C_9H_7N \cdot HCl) + SnCl_4$, Borsbach[3]) oder $2(C_9H_7N \cdot HCl) + PdCl_2$, Skraup, von Isochinolin, $2(C_9H_7N \cdot HCl) + PtCl_4$, von Piperazin, $C_4H_{10}N_2 \cdot 2HCl + HgCl_2$, Ladenburg, Abel[4]) und von Nicotin $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl + CdCl_2$, Vohl[5]) oder $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 2HCl + PtCl_2$, Raewsky[6]).

Bekannt sind durch die Arbeiten von Michaelis und Pasternack[7]) Doppelsalze des Antipyrinchlorids mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Goldchlorid.

Eine Regelmäßigkeit in der Bildung der Doppelsalze besteht, wie von mir beobachtet wurde, nicht, und es verhält sich das Antipyrinchlorid in dieser Beziehung dem Thiopyrin ähnlich, obwohl die Bildung der Produkte, wie erörtert, auf andere Art vor sich geht. So verbinden sich nach Salfeld die Salze der Metalle Quecksilber, Blei und Gold mit je 1 Mol. Thiopyrin, die Salze von Kupfer, Zink, Zinn, Arsen, Antimon, Wismut, Uran, Mangan, Cobalt, Cadmium und Platin mit je 2 Mol. Thiopyrin, und dieses unterschiedliche Verhalten hat auch Schuyten[8]) bezüglich des Antipyrins festgestellt, da Kupfersalicylat sich mit 1 Mol. Kupferchlorid dagegen sich mit 2 Mol. Antipyrin verband.

Gleich wie Quecksilberchlorid und Goldchlorid sich mit 1 Mol. Thiopyrin verbinden, so vereinigen sie sich auch mit 1 Mol. Antipyrinchlorid, dessen bekannte Doppelsalze oben schon erwähnt sind.

[1]) Z. a. Ch. 18, 284.
[2]) Z. a. Ch. 29, 138.
[3]) B. 23, 431.
[4]) B. 21, 758.
[5]) J. pr. Ch. (2) 2, 33.
[6]) J. 1847/48, 615.
[7]) Ber. 32, 2404.
[8]) C. 98 (2) 704 u. 99 (2) 37.

Für die Zusammensetzung scheint allerdings auch bisweilen die Art des Lösungsmittels ausschlaggebend zu sein, was ich für Quecksilberchloridantipyrinchlorid nachweisen konnte. Das Quecksilberchloriddoppelsalz von Michaelis und Pasternack war durch Zusammenbringen der Komponenten in wässeriger Lösung hergestellt worden und zeigte die Zusammensetzung $(C_{11}H_{12}N_2Cl_2)\cdot HgCl_2$. Ich konnte dagegen aus alkoholischer Lösung die Verbindung $(C_{11}H_{12}N_2Cl_2)_2\cdot HgCl_2$ isolieren. Daß in der Tat das Lösungsmittel die Zusammensetzung des Doppelsalzes, wenigstens in diesem Falle, beeinflußte, war einwandsfrei dadurch nachzuweisen, daß beim Kochen des Monoantipyrinchlorid-Quecksilberchlorids in alkoholischer Lösung die Hälfte Quecksilberchlorid aus dem Doppelsalze herausgelöst wurde; beim Erkalten der Lösung kristallisierte das Diantipyrinchlorid-Quecksilberchlorid aus.

Besonders charakteristische, noch nicht erörterte Eigenschaften einiger Antipyrinchloriddoppelsalze mögen hier kurz berührt sein.

Das Kupferdoppelsalz $(C_{11}H_{12}N_2Cl_2)_2\cdot CuCl_2$ besitzt, da es wasserfrei kristallisiert, eine braungelbe Farbe, gleichwie das wasserfreie Kupferchlorid selbst, während es ja in kristallisiertem Zustande grün gefärbt ist. Das Thiopyrinkupferchlorid ist von bernsteingelber Farbe, und das von Schuyten dargestellte Antipyrinkupferchlorid bildet rubinrote Nadeln. Alle diese Verbindungen lösen sich in Wasser mit grüner Farbe auf. Aus diesen Lösungen ist das Metall durch Schwefelwasserstoff direkt ausfällbar.

Das Manganchlorürdoppelsalz bildet schöne, durchsichtige, gelbe Platten, während sowohl dem wasserhaltigen, als auch dem wasserfreien Manganchlorür eine schwachrötliche Färbung eigen ist. Das von Salfeld hergestellte Thiopyrinmanganochlorid hat im Gegensatz zu meinem gelb gefärbten Doppelsalze eine tiefgrüne Farbe.

Die Cobaltdoppelsalze — erhalten aus Cobaltchlorid,

Cobaltbromid und Cobaltnitrat — wurden in alkoholischer Lösung hergestellt, und bilden entsprechend den wasserfreien Cobaltsalzen Kristalle von schöner tiefblauer Farbe. Die wässerige Lösung und auch die verdünnten alkoholischen Lösungen sind blaßrosa gefärbt. Die Färbung geht aber beim Einengen der Lösung in blau über, bis bei genügender Konzentration die blauen Doppelsalze wasserfrei wieder auskristallisieren. Salfeld stellte eine größere Zahl von Thiopyrincobaltdoppelsalzen her, von denen das mit Cobaltchlorid mit 1 Mol., das mit Cobaltnitrat mit 2 Mol. Wasser kristallisierte. Alle seine Cobaltdoppelsalze besaßen eine grüne Farbe, nur das Cobaltchloriddoppelsalz konnte aus Alkohol wasserfrei in lasurblauen Platten gewonnen werden.

Alle Antipyrinchloriddoppelsalze waren nicht hygroskopisch, auch wenn das Metallsalz für sich diese Eigenschaft zeigt, z. B. Zinkchlorid, Zinnchlorür, Zinnjodid, Cobaltchlorid, Kupferchlorid usw.

Es wurden auch Versuche angestellt, Doppelsalze des Antipyrinchlorides mit Alkalisalzen zu erhalten. Diese schlugen aber, ebenso wie dies Salfeld für das Thiopyrin feststellte, sämtlich fehl. Bei der Anwendung von Rhodankalium, Kaliumpermanganat und dichromsauren Kalium ergab sich dagegen die sehr interessante Tatsache, daß diese Verbindungen schon in der Kälte, zwar kein Doppelsalz gaben, aber auf das Antipyrinchlorid unter Austritt von Chlorkalium einwirkten. Das Chlor entnahm das Kalium aus der 2-Stellung, während das Chlor der 5-Stellung intakt blieb. Dies ergab sich in Übereinstimmung mit der Analyse aus dem Verhalten der Produkte in wässeriger Lösung gegen Silbernitrat. Es entstand kein Niederschlag von Chlorsilber, der hätte entstehen müssen, wenn in der 2-Stellung noch Chlor vorhanden gewesen wäre, da dieses durch Silbernitrat direkt ausfällbar ist. Es tritt also an Stelle des 2-Chlor an das Stickstoffatom der Rhodanrest, der übermangansaure Rest und der Rest der Dichromsäure.

Die Rhodanverbindung kristallisiert in langen, glänzenden Nadeln, die Übermangansäureverbindung in glänzenden, violetten Schuppen und die Dichromsäureverbindung in schönen, glänzenden, goldgelben Blättchen. Die beiden letzteren Körper sind unzersetzt nicht lange beständig. Die übermangansaure Verbindung speziell zeichnet sich von den beiden andern dadurch aus, daß sie schon beim Reiben mit einem Glasstabe oder bei ganz gelinder Erwärmung unter heftigem Knalle detoniert, während sie diese Eigenschaft nach einigem Stehen an der Luft, wobei infolge Zersetzung Schwärzung eintritt, vollkommen verliert. Der Schmelzpunkt war natürlich nicht zu bestimmen. Die Analysen wurden, nachdem die Substanz abgewogen war, erst nach der Zersetzung des Körpers zu Ende geführt.

Die Art und Weise der Zerstörung der organischen Substanz und der Bestimmung der Halogene und Metalle ist im experimentellen Teile des näheren erläutert.

II. Experimenteller Teil.

Antipyrinchlorid und Natriumacetessigester.

Aus einer molekularen Menge Natriumalkoholat — durch allmähliches Eintragen von kleinen Stückchen metallischen Natriums in Alkohol unter Abkühlen frisch bereitet — und Acetessigester wurde Natriumacetessigester hergestellt. Dazu wurde eine gewogene Menge Antipyrinchlorid gegeben, und das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflußkühler eine Stunde lang zum Sieden erhitzt. Die Mischung wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, und der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet. Dieser wurde mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und zur Entfernung etwa gebildeten Chlorpyrazols zweimal mit Aether ausgeschüttelt. Dann wurde sie auf ein kleines Volumen eingedampft. Beim Erkalten schieden sich schwach gelblich gefärbte Kristalle ab, die auf Ton getrocknet wurden. Dieselben wurden in wenig absolutem Alkohol aufgelöst, und die Lösung mit wasserfreiem Äther versetzt. Es schieden sich weiße, glänzende Kristalle ab, die auf gleiche Weise nochmals gereinigt wurden. Durch die Vorprüfung ergab sich, daß die Verbindung noch Chlor enthielt.

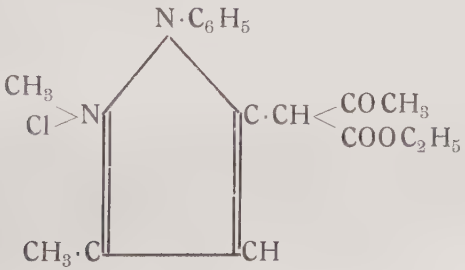
Chlorbestimmung nach Carius.

0,2304 Substanz gaben 0,1468 AgCl.

Gefunden: 15,76 % Cl.

Aus der Analyse, aus der Kristallform und aus der Bestimmung des Schmelzpunktes (60° bezw. 157°) ging hervor, daß die Verbindung nichts anderes ist als chlorwasserstoffsaures Antipyrin.

Die gewünschte Reaktion, daß das Natrium des Natriumacetessigesters mit dem Chlor des Antipyrinchlorides in 2-Stellung als Chlornatrium austreten sollte zu folgender Verbindung



war also nicht erfolgt. Der Natriumacetessigester bezw. das Natriumalkoholat hatte vielmehr als Base verseifend auf das Antipyrinchlorid eingewirkt, indem das Chloratom in 5-Stellung durch Hydroxyl ersetzt wird.

Versuche, eine Kondensation durch Einwirkung von trockenem Natriumacetessigester auf Antipyrinchlorid in indifferenten Lösungsmitteln (Äther und Benzol) zu erreichen, führten zu keinem Ergebnisse. Zum größten Teil wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten.

Antipyrinchlorid und Formaldehyd.

5 gr Antipyrinchlorid wurden mit 30 gr wässeriger 35%iger Formaldehydlösung im Einschmelzrohre im

siedenden Wasserbade 8 Stunden lang erhitzt. Die Untersuchung des Rohrinhaltes ergab, daß eine Umsetzung des Antipyrinchlorids nicht stattgefunden hatte. Daraufhin wurden nochmals 5 gr Antipyrinchlorid mit 30 gr der Formaldehydlösung 8 Stunden lang, jedoch auf 150° erhitzt. Auch hierbei trat eine Umsetzung nicht ein. Nun wurde der Versuch wiederholt, wobei auf 180° erhitzt wurde. Der Rohrinhalt wurde auf dem Wasserbade abgedampft, mit Wasser aufgenommen und die wässerige Lösung mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb Chlorpyrazol zurück, während sich in der wässerigen Lösung noch unzersetztes Antipyrinchlorid befand.

Die auf diese Weise angestellten Kondensationsversuche scheiterten also an der Stabilität des Chlors in der 5-Stellung des Antipyrinchlorids.

Antipyrinchlorid und Benzaldehyd.

10 gr Antipyrinchlorid wurden mit 20 gr Benzaldehyd im geschlossenen Rohre 6—8 Stunden auf 160° erhitzt. Beim Öffnen des Einschmelzrohres zeigte sich ein starker Druck, und das herausströmende Gas verbrannte mit stark-grüner Flamme, ein Zeichen, daß das Antipyrinchlorid sich wenigstens zum Teil in Chlormethyl und Chlorpyrazol zersetzt hatte. Der Rohrinhalt bestand aus einer roten Flüssigkeit, aus der durch Einleiten von Wasserdämpfen zunächst das Benzaldehyd und weiterhin auch das gebildete Chlorparazol entfernt wurde.

Beim Einblasen des Wasserdampfes schied sich allmählich eine rote, nach dem Erkalten feste Masse ab, die in Eisessig aufgelöst wurde. Aus dieser Lösung fiel auf Zusatz von Wasser ein Niederschlag aus, der abgenutscht und darauf in heißem Alkohol gelöst wurde. Diese Lösung wurde längere Zeit auf dem Wasserbade mit Tierkohle gekocht, worauf sich aus dem Filtrate beim Erkalten feine, weiße Kristallnadeln abschieden, die sich durch die Prüfung

mit dem Kupferdrahte als chlorfrei erwiesen. Dieselben wurden auf Ton abgepreßt und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Der Körper, der sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln leicht auflöst, ist in Wasser dagegen unlöslich. Ebenso unlöslich ist er in Natronlauge und Salzsäure, während ihn konzentrierte Essigsäure leicht aufnimmt. Aus dieser Lösung wird er durch Wasser leicht und unverändert wieder ausgefällt. An der Luft nehmen die Kristalle bald eine gelbe Farbe an, wobei sie sich teilweise zersetzen. Sie schmelzen glatt bei 148°.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1870 Substanz gaben 0,5173 CO_2 und 0,0914 H_2O.
II. 0,1356 Substanz gaben 0,3744 CO_2 und 0,0632 H_2O.

Gefunden:

I.	75,45 % C	5,43 % H
II.	75,30 % C	5,18 % H

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1065 Substanz gaben 12,4 ccm Stickstoff bei 18° und 759 mm Druck.
II. 0,1479 Substanz gaben 17,2 ccm Stickstoff bei 16° und 764 mm Druck.

Gefunden:

I. 13,64 % N
II. 13,81 % N.

Aus diesen Zahlen berechnet sich die empirische Formel $C_{19}H_{16}N_3O$ beziehungsweise ein Vielfaches davon. Zur Feststellung der wahren Molekular-Größe machte sich deshalb die Ausführung einer Molekulargewichtsbestimmung notwendig. Es wurde die Methode der Siedepunktserhöhung nach Landsberger, und als Lösungs-

mittel Chloroform gewählt, dessen Konstante 36,6 ist. Die Berechnung erfolgte nach der Formel

$$\frac{100 \times 36{,}6 \cdot s}{(t^0{}_2 - t^0{}_1) \cdot 1}$$

worin s die angewandte Menge Substanz, $(t^0{}_2 - t^0{}_1)$ die Siedepunktserhöhung und l die Menge des Lösungsmittels bedeutet.

1. 0,361 Substanz ergaben in 13,959 Chloroform gelöst eine Siedepunktserhöhung von 0,17°.

2. 0,5626 Substanz ergaben in 18,8722 Chloroform gelöst eine Siedepunktserhöhung von 0,19°. Gefundenes Molekulargewicht 557 und 574.

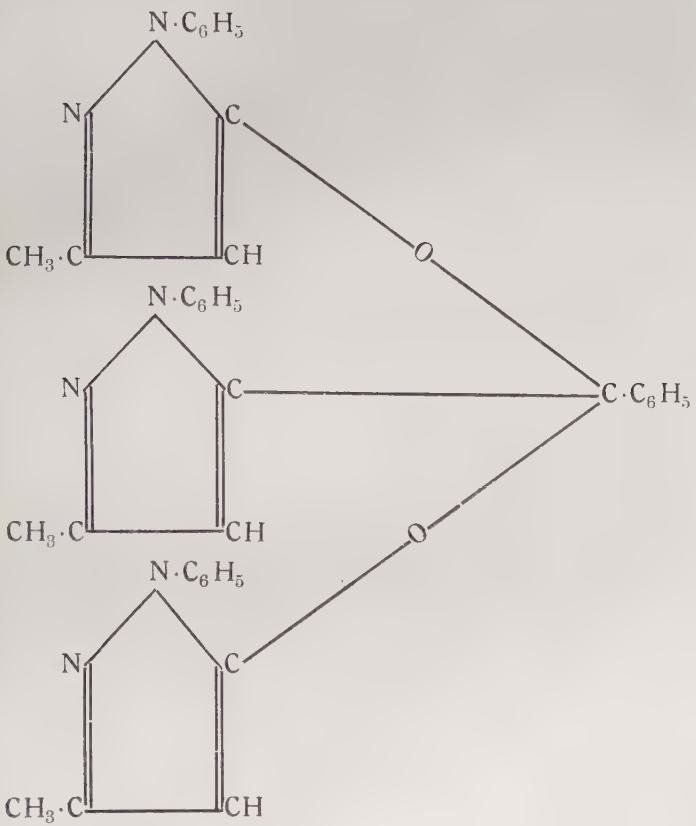
Nach diesem Ergebnis ist also die empirische Formel $C_{19}H_{16}N_3O$ zu verdoppeln und der erhaltene Körper hätte demnach die Formel $C_{38}H_{32}N_6O_2$, entsprechend einem Molekulargewichte von 604 oder noch besser $C_{37}H_{32}N_6O_2$ mit dem Molekulargewicht 592.

Gefunden:	Berechnet:	
	$C_{38}H_{32}N_6O_2$	$C_{37}H_{32}N_6O_2$
C 75,37 %	75,50 %	75,00 %
H 5,3 %	5,3 %	5,41 %
N 13,7 %	13,9 %	14,19 %

In Beihalt der gefundenen Molekular-Größe, der prozentischen Zusammensetzung und der Tatsache, daß die erhaltene Verbindung frei von Chlor ist und daß beim Öffnen des Rohres Chlormethyl in großer Menge entwich, ist wahrscheinlich der Verlauf der Reaktion nach folgender Formel vor sich gegangen:

$$3C_{11}H_{12}N_2Cl_2 + C_7H_6O + H_2O = C_{37}H_{32}N_6O_2 + 3HCl + 3CH_3Cl.$$

Es kann danach die Verbindung folgende Konstitution besitzen:



Es treten also 3 Moleküle Antipyrinchlorid mit 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Wasser zusammen, indem Salzsäure gebildet und Chlormethyl abgespalten wird. Der weitaus größte Teil des Antipyrinchlorids erfährt bei der Darstellung des Körpers insofern eine Zersetzung, als sich Chlormethyl abspaltet, und Chlorpyrazol entsteht, weshalb die Ausbeute eine äußerst geringe ist, so daß weitere Versuche mit der Verbindung nicht angestellt werden konnten.

Antipyrinchlorid und Salicylaldehyd.

Durch Eintragen einer gewogenen, molekularen Menge metallischen Natriums in Alkohol wurde eine Natriumalkolatlösung hergestellt. Diese wurde mit einer molekularen Menge Salicylaldehyd gemischt und das ganze im Überschusse mit Antipyrinchlorid im Ölbade 4 Stunden auf 135°—140° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres machte sich ein starker Druck bemerkbar, und das herausströmende Gas verbrannte mit grüner Flamme. Die Flüssigkeit wurde alsdann in Wasser eingegossen und der überschüssige Salicylaldehyd mit Wasserdämpfen abgetrieben. Die zurückbleibende, rote harzige Masse wurde in Alkohol aufgelöst, und die Lösung längere Zeit mit Tierkohle erhitzt. Beim Erkalten schieden sich aus dem Filtrate feine, weiße Kristallnadeln aus, die bei 202°—203° schmelzen. Der Körper ist löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol u. a. organischen Lösungsmitteln, während Wasser nur geringe Spuren von ihm aufnimmt.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,2012 Substanz gaben 0,5291 CO_2 und 0,0936 H_2O.
II. 0,1325 Substanz gaben 0,3480 CO_2 und 0,0624 H_2O.

Gefunden:

I. 71,72 % C	5,17 % H
II. 71,63 % C	5,23 % H.

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1002 Substanz gaben 10,6 ccm Stickstoff bei 18° und 768 mm Druck.

II. 0,1267 Substanz gaben 13,2 ccm Stickstoff bei 19° und 772 mm Druck.

Gefunden:

I. 12,54 % N
II. 12,37 % N.

Zur Ermittelung des Molekulargewichtes wurden zwei Bestimmungen nach der Landsberger'schen Methode

ausgeführt und wiederum Chloroform als Lösungsmittel verwandt. Es ergaben sich folgende Werte:

1. 0,4376 Substanz gaben in 19,6256 Lösungsmittel eine Siedepunktserhöhung von 0,19°.

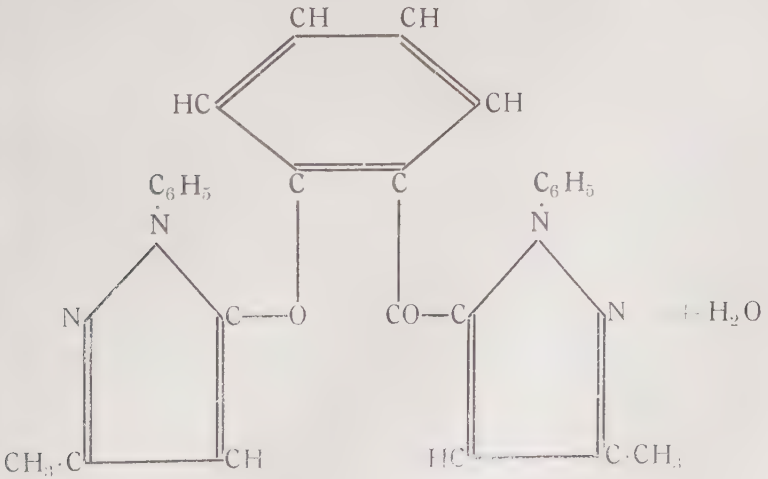
2. 0,5413 Substanz gaben in 21,2308 Lösungsmittel eine Siedepunktserhöhung von 0,21°: gefundenes Molekulargewicht 430 und 444. Danach ist die Molekularformel des Körpers $C_{27}H_{23}N_1O_3$ entsprechend einem Molekulargewicht von 451.

Gefunden:	Berechnet: $C_{27}H_{24}N_4O_3$
C 71,67 %	71,68 %
H 5,20 %	5,31 %
N 12,45 %	12,39 %.

Die Bildungsgleichung muß deshalb folgende sein:

$$2C_{11}H_{12}N_2Cl_2 + C_7H_6O_2 + H_2O = 2CH_3Cl + 2HCl + C_{27}H_{24}N_4O_3$$

Es sind also 2 Mol. Antipyrinchlorid mit 1 Mol. Salicylaldehyd und 1 Mol. Wasser in Reaktion getreten, wobei Chlormethyl und Salzsäure abgespalten wurden. Demnach kann die Konstitutionsformel des Körpers folgende sein:



Das Wasser ist nicht Kristallwasser, sondern als Konstitutionswasser zu betrachten, da bei 110° noch kein Wasser abgegeben wird. Erst bei sehr starkem Erhitzen bilden sich an den kälteren Teilen des Reagierglases Wassertröpfchen, doch tritt dabei gleichzeitig Zersetzung des Körpers ein.

Versuche zur Herstellung von 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolcarbonsäureaethylester.

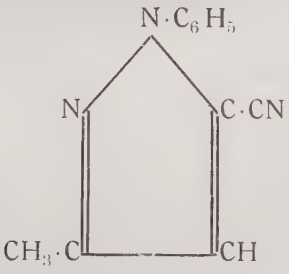
Wie in der Einleitung schon erwähnt, ist die zugehörige Säure nach einem komplizierten Reaktionsverlaufe von Friedrich Ach und von Franz Thomas erhalten und studiert, und von L. Claisen und P. Roosen als Nebenprodukt bei der Darstellung der isomeren 1-Phenyl-5-Methyl-3-Pyrazolcarbonsäure gewonnen worden.

5 gr Antipyrinchlorid wurden mit 10 gr Ameisensäureaethylester 3—4 Stunden im Einschmelzrohre bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Von der bräunlichen Flüssigkeit wurde der Ameisensäureaethylester abdestilliert, und dieselbe mit Äther ausgeschüttelt. Alsdann wurde sie eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen und die Lösung mit trockenem Äther versetzt, wobei sich Kristalle abschieden, die durch Bestimmung des Schmelzpunktes als Antipyrinchlorid identifiziert wurden. Die ätherische Lösung enthielt nur Chlorpyrazol das durch die Bestimmung des Siedepunktes und durch die Darstellung des Jodmethylates erkannt wurde. Das bei der Einwirkung abgespaltene Chlormethyl entwich beim Öffnen des Rohres, wobei sich ein starker Druck bemerkbar machte, unter starkem Zischen und verbrannte mit intensiv grüner Flamme.

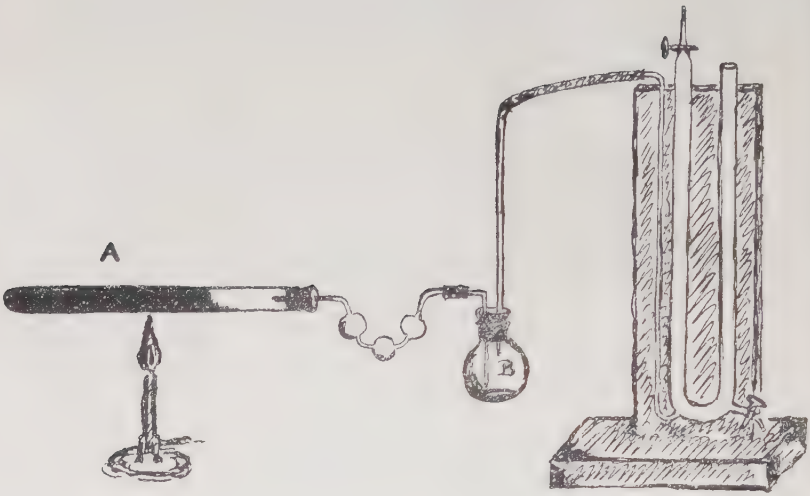
Auch die Versuche, die bei höheren Temperaturen und bei größerer Dauer der Einwirkung im geschlossenen Rohre angestellt wurden, endeten negativ, d. h. es spaltete Chlormethyl ab und Chlorpyrazol blieb zurück. Es war also leider nicht möglich auf diesem, der Theorie gemäß

einfachem Wege zur 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolcarbonsäure zu gelangen. Ich versuchte daher den Weg über das 5-Cyanpyrazol.

Darstellung von 1-Phenyl-3-Methyl-5-Cyanpyrazol.



4,8 gr Antipyrinchlorid wurden mit 5,4 gr Cyansilber und 25 ccm Alkohol im geschlossenen Rohre 6 Stunden lang bei 150°—160° erhitzt. Der Rohrinhalt bildete nach dem Erkalten eine braune Flüssigkeit, und der Inhalt zeigte beim Öffnen wenig Druck. In der Flüssigkeit befand sich noch unzersetztes Cyansilber sowie Chlorsilber in schön ausgebildeten, federförmigen, rötlichen Kristallen. Die Flüssigkeit wurde abfiltriert, auf dem Wasserbade eingedampft und alsdann mit Wasser versetzt. Nach der Extraktion mit Äther, um das nebenbei gebildete Chlorpyrazol zu entfernen, wurde die wässerige Flüssigkeit wiederum eingedampft, und der Rest des Wassers im Exsikkator unter vermindertem Druck beseitigt. Die zurückbleibende braune, ölige Masse, die einen widerlichen Geruch von sich gab, erwies sich noch als halogenhaltig. Beim Erhitzen spaltete sie, wie nachstehender Versuch ergab, Chlormethyl ab.



Nach dem Hineinbringen von wenig Substanz in den Kolben B wurde in dem Rohr A aus Natriumbicarbonat Kohlensäure entwickelt und durch eine mit dem Kolben verbundene Röhre in letzteren eingeleitet, und zwar so, daß das Glasrohr, welches in den Kolben durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen führte, auf dem Boden des Gefässes mündete. Ein zweites Glasrohr, das unterhalb des Gummistopfens endete, verband den Kolben mit einer Gasmeßröhre, die mit konz. Natronlauge gefüllt war. Nun wurde solange Kohlensäure durchgeleitet, bis sämtliche Luft aus dem Apparat entfernt war. Alsdann wurde der Kolben langsam erhitzt. Nach einiger Zeit, nachdem die Zersetzung der Substanz begonnen hatte, die unter Gasentwicklung verlief, sammelte sich über der Natronlauge ein farbloses Gas. Nach dem Öffnen des Glashahnes der Gasmeßröhre wurde das unter Druck gestellte Gas angezündet, wobei es mit grüner Flamme verbrannte. Hierdurch war der Nachweis erbracht, daß die Masse Chlormethyl gebunden, also ein Chlormethylat enthielt.

Es wurde nun versucht, die getrocknete Masse unter vermindertem Druck der fraktionierten Destillation zu unterwerfen. Bei 16 mm Druck und bei einer Temperatur von ungefähr 110° fing die Masse plötzlich heftig an zu stoßen, gleichzeitig ging der Druck sehr stark zurück, da sich mit einem Male eine große Menge eines widerlich riechenden Gases entwickelte. Dieses Gas, das wahrscheinlich aus organischen Cyanverbindungen bestand, erweckte Übelkeit und Ohnmachten. Aus der öligen Flüssigkeit selbst schied sich ein harter, brauner Körper aus, der die Destillation vollständig verhinderte. Dieselbe wurde deshalb abgebrochen und die Substanz nach dem Erkalten mit Chloroform erwärmt. Hierbei blieb die braune Masse, die gemäß der Prüfung Silber enthält, ungelöst. Es wurde daraus der Schluß gezogen, daß das Silber als Cyanid bezw. als Chlorid mit einem Pyrazolabkömmling ein in Wasser lösliches Doppelsalz gebildet hatte, eine Eigenschaft, die ja vielen Pyrazolabkömmlingen zukommt. Der Chloroformauszug wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade von Chloroform befreit, und der Rückstand nun nochmals der fraktionierten Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Bei etwa 130° und 17 mm Druck ging ein leichtflüssiges Öl über; bei ungefähr 140° folgte dann ein schwerer-flüssiges Öl, das in der Vorlage sofort erstarrte. Dies besaß noch den starken, unangenehmen Geruch der Masse. Der Körper wurde alsdann auf Tonplatten abgepreßt und durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Er bildete schneeweiße, seidenglänzende, geruchlose Kristallnadeln, die bei 53°—54° glatt schmolzen. Der Körper löste sich in Alkohol, Äther, Chloroform u. a. organischen Lösungsmitteln, während er in Wasser vollständig unlöslich war.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1435 Substanz gaben 0,3787 CO_2 und 0,0663 H_2O.
II. 0,1703 Substanz gaben 0,4499 CO_2 und 0,0765 H_2O.

Gefunden:

I. 71,98 % C
II. 72,04 % C
I. 5,07 % H
II. 4,99 % H

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1741 Substanz gaben bei 13° und 754 mm Druck 34,4 ccm Stickstoff.

II. 0,1929 Substanz gaben bei 14° und 754 mm Druck 38,1 ccm Stickstoff.

Gefunden:

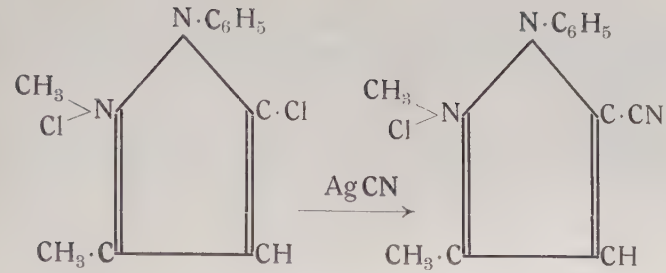
I. 23,05 % N
II. 22,93 % N

Besonders aus der Stickstoffbestimmung geht hervor, daß das Cyansilber mit dem Antipyrinchlorid in Reaktion getreten war unter Austritt von Chlorsilber und unter Abspaltung von Chlormethyl. Die empirische Formel $C_{11}H_9N_3$, die dem 1-Phenyl-3-Methyl-5-Cyanpyrazol entspricht, verlangt:

C 72,13 %
H 4,92 %
N 22,95 %

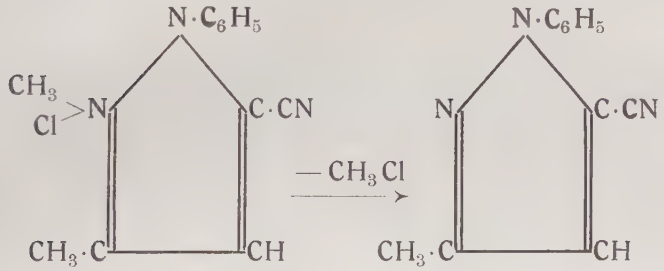
Diese Werte stimmen mit obigen Analysenresultaten überein, so daß über die Natur der Verbindung jeder Zweifel ausgeschlossen ist. Das Nitril entsteht nach folgenden Gleichungen. Zuerst entsteht das Chlormethylat des Cyanpyrazols

$$C_{11}H_{12}N_2Cl_2 + AgCN = C_{12}H_{12}N_3Cl + AgCl$$



welches beim Erhitzen unter Abspaltung von Chlormethyl in das Cyanpyrazol selbst übergeht.

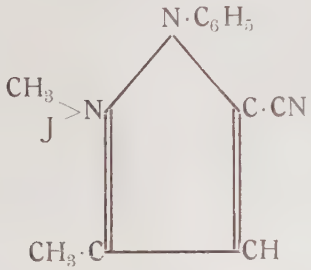
$$C_{12}H_{12}N_3Cl = C_{11}H_9N_3 + CH_3Cl$$



Das Chlormethylat, das sich von den anorganischen Bestandteilen des Reaktionsgemisches nicht trennen ließ, beim Erhitzen im Vakuum aber Methylchlorid abspaltete, war also direkt nicht faßbar; es wurde jedoch auf einem Umwege, wie später beschrieben, aus dem Jodmethylate des Cyanpyrazols durch Umsetzen mit Chlorsilber dargestellt. Die Ausbeute an Cyanpyrazol war eine äußerst geringe; aus 100 gr Antipyrinchlorid wurde etwa 1 gr desselben gewonnen. Um die Ausbeute zu vergrößern, erhitzte ich Antipyrinchlorid mit der doppelt-molekularen Menge von Cyansilbercyankalium und von Cyanquecksilber in wässeriger Lösung im geschlossenen Rohr nacheinander auf 140°, 160° bezw. 180°.

Eine Umsetzung des Antipyrinchlorids in das Chlormethylat des Cyanpyrazols bezw. in das Cyanpyrazol selbst, ging aber bei allen Versuchen nicht von statten.

Darstellung des Jodmethylates des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Cyanpyrazols.



Eine kleine Menge Cyanpyrazol wurde mit der doppeltmolekularen Menge Jodmethyl im geschlossenen Rohre 8 Stunden im Wasserbade auf 100° erhitzt. Die Bildung des Jodmethylates ging aber hierbei nicht vor sich, und das Cyanpyrazol wurde unverändert zurückgewonnen. Die Darstellung erfolgte nun auf folgende Weise: Es wurde eine kleine Menge Cyanpyrazol mit wenig Dimethylsulfat am Rückflußkühler etwa 10 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit zur Zerlegung des überschüssigen Dimethylsulfates mit Wasser versetzt, und die wässerige Lösung nach dem Neutralisieren mit Natriumcarbonat bis auf eine kleine Menge eingedampft. Nun wurde Jodkalium hinzugefügt, tüchtig durchgeschüttelt, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trocknene eingedampft, und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Der Auszug wurde wieder auf ein kleines Volumen eingedampft und im Kolben mit wasserfreiem Äther im Überschusse versetzt. Es fiel ein öliger Körper aus, der nach einiger Zeit fest wurde. Allmählich schieden sich kleine Kristalle auch an den Wandungen des Kolbens aus. Die feste Masse und die Kristalle wurden gesammelt, in

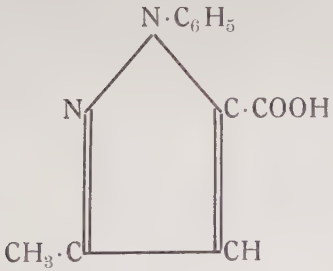
wenig absolutem Alkohol aufgelöst, und nochmals durch Äther gefällt. Das Jodmethylat des Cyanpyrazols bildet feine, weiße Kristalle, die sehr bald, besonders durch Einwirkung von Licht und Luft eine gelbliche Färbung annehmen. Löslich sind sie in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. An der Luft nehmen sie leicht Feuchtigkeit auf, wobei sie sich zersetzen. Schmelzpunkt 243°.

Jodbestimmung:

I. 0,1274 Substanz gaben 0,0929 AgJ.
II. 0,1473 Substanz gaben 0,1076 AgJ.

Gefunden:	Berechnet:
I. 39,32 % J	38,98 % J.
II. 39,44 % J.	

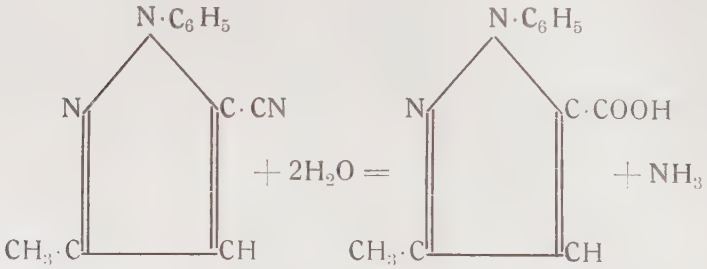
Darstellung des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolcarbonsäure.



Eine kleine Menge Cyanpyrazol wurde in einem Kolben in wenig Alkohol gelöst, und eine größere Menge Wasser zugesetzt. Nach dem Hinzufügen von Natronlauge wurde die Flüssigkeit zum Kochen gebracht, wodurch das Nitril verseift wurde. Das entwickelte Ammoniak konnte durch Blaufärbung von feuchtem rotem Lakmuspapier nachgewiesen werden. Die Flüssigkeit wurde etwa 2 Stunden lang unter häufigem Umschütteln gekocht, wobei die bei dem Wasserzusatz zur alkoholischen Lösung ausgeschiedenen Kristalle allmählich in Lösung gingen.

Nachdem mit Hilfe von Lackmuspapier festgestellt war, daß kein Ammoniak mehr entwich, wurde die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert. Ein Teil der Flüssigkeit wurde nun auf dem Wasserbade zur Trocknene verdampft und mit wenig heißem, absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten bildeten sich in dem Auszuge federförmige, weiße Kristalle von 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolcarbonsäure. Aus dem übrigen Teile der Flüssigkeit schieden sich nach längerem Stehen ebenfalls Kristalle der Säure aus. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißem Wasser wurden sie gereinigt. Sie schmolzen glatt bei 185°. Im Wasser ist der Körper beim Erwärmen löslich, leichter in Alkohol, während ihn Äther, Benzol und Chloroform nur in geringen Mengen aufnimmt. Unlöslich in Ligroin. Alkalien lösen ihn leicht auf, während er in Säuren unlöslich ist. Die Umsetzung des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Cyanpyrazols in die 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolcarbonsäure geht nach folgender Formel vor sich:

$$C_{11}H_9N_3 + 2H_2O = C_{11}H_{10}N_2O_2 + NH_3$$



Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1543 Substanz gaben 0,3671 CO_2 und 0,0721 H_2O.
II. 0,1605 Substanz gaben 0,3832 CO_2 und 0,0767 H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
I. 65,25 % C	65,35 % C.
II. 65,11 % C	
I. 5,21 % H	4,95 % H.
II. 5,29 % H	

Stickstoffbestimmung:

I. 0,1584 Substanz gaben bei 14° und 764 mm Druck 18,8 ccm Stickstoff.

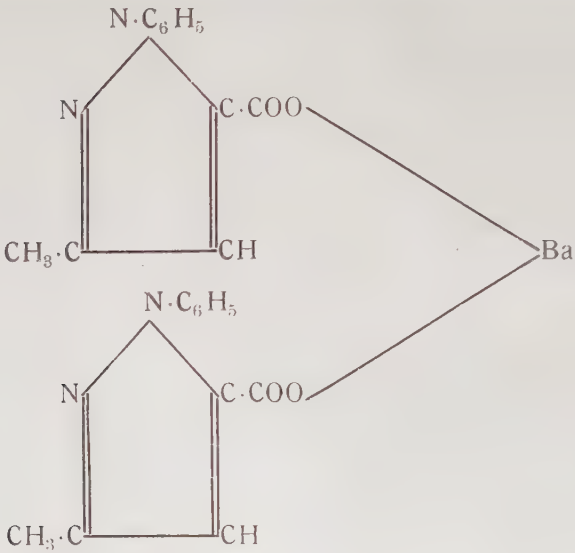
II. 0,1612 Substanz gaben bei 13° und 762 mm Druck 19,3 ccm Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet:
I. 13,96 % N	13,86 % N.
II. 14,03 % N.	

Da die Ausbeute an Säure aus reinem Cyanpyrazol wegen der schwierigen Beschaffung des letzteren entsprechend gering war, wurde zur Vergrößerung der Ausbeute das Cyanpyrazol nicht mehr gereinigt, sondern der bei der fraktionierten Vaccuumdestillation erhaltene erstarrende, ölige Körper, der das Cyanpyrazol enthielt, ohne ihn auf Tonplatten abzupressen, sofort mit Natronlauge gekocht. Dabei wurde der Körper bis auf eine geringe Menge gelöst. Die Lösung wurde nach dem Erkalten filtriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Sofort schieden sich die Kristalle der 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolcarbonsäure ab, die dann abgesaugt wurden und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt wurden. Der Schmelzpunkt lag ebenfalls bei 185°.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, haben Claisen und Roosen die Säure schon dargestellt und identifiziert; sie ist von Wahl als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetonoxalsäure erhalten worden, und er gibt den Schmelzpunkt 189°—190° an. Auch ist die Säure schon von Ach hergestellt worden und zwar aus Phenylmethylhydroxylpyridazon durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170°. Er gibt den Schmelzpunkt 165°—166° an. Wahrscheinlich ist also diese Säure nicht rein gewesen.

Bariumsalz der 1-Phenyl-3-Methyl-5-pyrazolcarbonsäure.



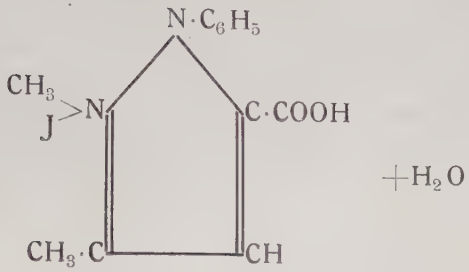
Eine kleine Menge der Säure wurde im Kolben mit einer wässerigen Lösung von Bariumhydroxyd eine Viertelstunde lang bis zum Kochen erhitzt. Die Lösung wurde darauf in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, und der Rückstand mit heißem, absolutem Alkohol ausgezogen. Aus der Lösung schieden sich nach einiger Zeit weiße, flockige Kristalle des Bariumsalzes der Säure aus.

Bariumbestimmung:

0,2134 Substanz gaben 0,0913 Bariumsulfat.

Gefunden:	Berechnet:
25,18 % Ba.	25,46 % Ba.

Darstellung des Jodmethylates der 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolcarbonsäure.



Die Darstellung gelang auf zweierlei Art. Eine gewogene Menge der Säure wurde in methylalkoholischer Lösung mit der doppelten Molekularmenge Jodmethyl im Schießrohr 8 Stunden auf 100° im Wasserbade erhitzt. Darauf wurde die Flüssigkeit in einer Glasschale längere Zeit im Exsikkator unter vermindertem Druck aufbewahrt. Der bräunliche Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und mit wenig schwefliger Säure versetzt. Nach dem Filtrieren schieden sich aus der Lösung wasserhelle, glänzende Kristalle des Jodmethylates der Säure aus. Dieselben wurden über Chlorcalcium vor Licht geschützt getrocknet. Sie schmelzen unscharf bei 155°—160°. Der Körper zersetzt sich sehr leicht; selbst bei Luftabschluß und vor Licht geschützt zerfallen die Kristalle sehr bald zu einem gelben Pulver. Sie enthalten 1 Mol. Kristallwasser. Das Jodmethylat ist löslich in Alkohol und Wasser unlöslich in Chloroform und Äther. Natronlauge nimmt den Körper leicht auf; aus der Lösung wird der Körper durch Salzsäure wieder abgeschieden.

Weiterhin wurde das Jodmethylat durch 10 Minuten langes Erhitzen einer gewogenen Menge der Säure am Rückflußkühler mit wenig Dimethylsulfat hergestellt. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit zur Zerstörung des überschüssig zugesetzten Dimethylsulfates mit Wasser

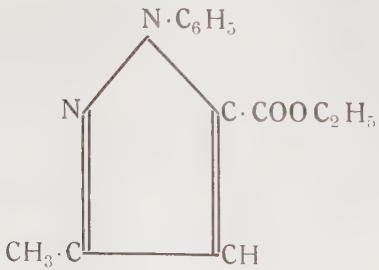
versetzt und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Dann wurde auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen eingedampft, Jodkalium hinzugefügt, darauf vollständig zur Trockne verdampft und der Rückstand mit heißem absolutem Alkohol ausgezogen. Der Alkohol wurde durch Erhitzen entfernt, die zurückbleibende braune Masse in Wasser gelöst und mit wenig schwefliger Säure versetzt. Nach dem Filtrieren schied sich aus der Flüssigkeit das Jodmethylat mit dem oben angegebenen Schmelzpunkt ab.

Jodbestimmung:

I. 0,2060 Substanz gaben 0,1328 AgJ.
II. 0,1802 Substanz gaben 0,1159 AgJ.

Gefunden:	Berechnet:
I. 34,80 % J.	34,99 % J.
II. 34,73 % J.	

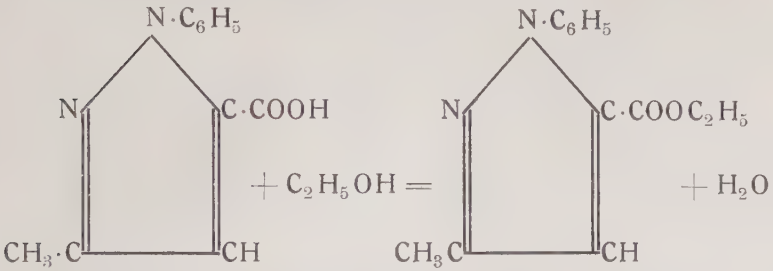
Darstellung des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolcarbonsäure-aethylesters.



3 gr der Säure wurden in etwa 50 ccm absolutem Alkohol unter Erwärmen gelöst. In diese Lösung wurde gasförmige Salzsäure eingeleitet, wobei sich das Gemisch sehr stark erwärmte. Das Einleiten wurde solange fortgesetzt, bis die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt war, d. h. bis sie Salzsäuredämpfe ausstieß. Darauf wurde die

Flüssigkeit solange eingedampft, bis alle Säure entfernt war, der letzte Rest des Lösungsmittels im Exsikkator unter vermindertem Druck abgesaugt, und der Rückstand in wenig Alkohol aufgelöst. Alsdann wurde solange Wasser zugesetzt, bis eine leichte Trübung eintrat. Nach einiger Zeit kristallisierte der Ester in schönen, glänzend weißen Nadeln aus. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurde der Körper gereinigt. Die Bildung des Esters geht nach folgender Formel vor sich:

$$C_{11}H_{10}N_2O_2 + C_2H_5OH = C_{13}H_{14}N_2O_2 + H_2O$$



Die Verbindung schmilzt glatt bei 40°—41°. Sie löst sich in Alkohol, Äther, Chloroform, ebenso in Ligroin und Benzol, während sie in Wasser unlöslich ist. Auch Alkalien lösen den Ester, wenigstens in der Kälte nicht.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1588 Substanz gaben 0,3934 CO_2 und 0,0891 H_2O.
II. 0,1523 Substanz gaben 0,3777 CO_2 und 0,0846 H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
I. 67,56 % C	67,82 % C.
II. 67,63 % C	
I. 6,24 % H	6,09 % H.
II. 6,16 % H	

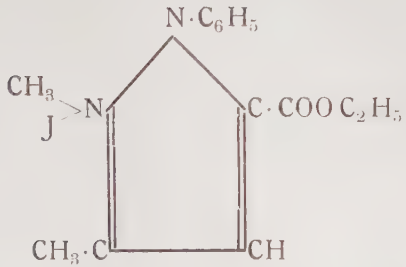
Stickstoffbestimmung:

I. 0,1542 Substanz gaben bei 13° und 756 mm Druck 15,9 ccm Stickstoff.

II. 0,1847 Substanz gaben bei 14° und 754 mm Druck 19 ccm Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet:
I. 12,06 % N	12,09 % N.
II. 11,94 % N.	

Darstellung des Jodmethylates des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolcarbonsäureaethylesters.



Eine kleine Menge des Aethylesters wurde mit Dimethylsulfat am Rückflußkühler 10 Minuten lang gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das überschüssige Dimethylsulfat mit Wasser zersetzt, und die Flüssigkeit mit Natroncarbonat neutralisiert. Die Lösung wurde bis auf ein kleines Volumen auf dem Wasserbade eingedampft, nach Zusatz von Jodkalium und nach einigem Stehen filtriert und mehreremale mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformauszüge wurden durch Destillation vom Lösungsmittel befreit, und der braune Rückstand über Chlorcalcium vor Licht geschützt im Vacuumexsikkator getrocknet. Die ölig erscheinende Masse wurde alsdann mit einem Glasstab gerieben, wobei sie fest wurde. Sie wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst, und der Lösung wasserfreier Äther im Überschuße zugesetzt. Durch nochmaliges Auflösen in wenig absolutem Alkohol und Fällen mit wasserfreiem Äther wurde der Körper

in reinem Zustande erhalten. Er bildet weiße Kristallnadeln, die bald eine gelbliche Färbung annehmen. Sie lösen sich in Wasser, Alkohol und Chloroform, sind dagegen unlöslich in Äther. Der Körper schmilzt bei 145°. Die Verbindung gibt in wässeriger Lösung auf Zusatz von Silbernitrat einen gelben Niederschlag von Silberjodid.

Jodbestimmung:

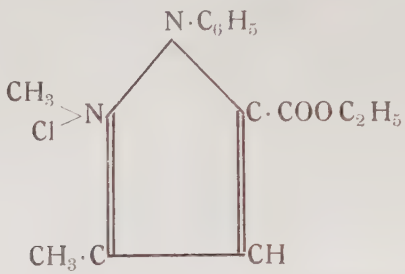
I. 0,1281 Substanz gaben 0,0794 AgJ.
II. 0,1743 Substanz gaben 0,1096 AgJ.

Gefunden:	Berechnet:
I. 33,49 % J.	34,14 % J.
II. 33,98 % J.	

Das Jodmethylat des Esters läßt sich leicht in das schon beschriebene Jodmethylat der Säure durch Verseifung überführen.

Eine wässerige Lösung des Jodmethylates des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolcarbonsäureaethylesters wurde auf Zusatz von Natronlauge auf dem Wasserbade längere Zeit erhitzt, dann Salzsäure im Überschusse hinzugefügt und bis zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen, und der Auszug wieder eingedampft. Der zurückbleibende gelblich braune Körper wurde in Wasser gelöst, und die Lösung filtriert. Nach einigem Stehen schieden sich wasserhelle Kristalle ab, die in Äther und Chloroform unlöslich waren. Natronlauge löste sie leicht auf; aus der Lösung wurde der Körper durch Salzsäure wieder abgeschieden. Hieraus und aus der gleichzeitigen Bestimmung des Schmelzpunktes des Körpers wurde festgestellt, daß die Verbindung das Jodmethylat der 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolcarbonsäure darstellte.

Darstellung des Chlormethylates des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolcarbonsäureaethylesters.

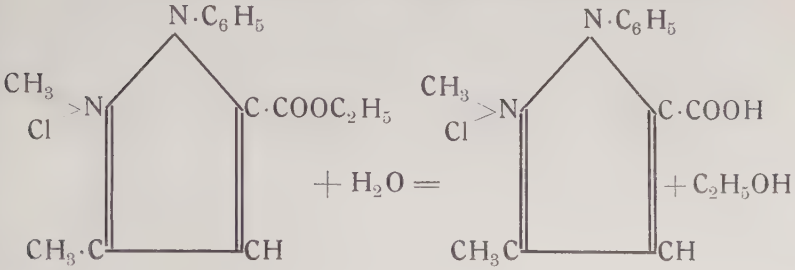


Eine gewogene Menge des Jodmethylates des Esters wurde in Wasser gelöst und die doppelt molekulare Menge Chlorsilber hinzugefügt, die Flüssigkeit wurde eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abfiltrieren von dem entstandenen Jodsilber und dem überschüssigen Chlorsilber wurde das Filtrat eingedampft, und der Rückstand unter vermindertem Druck über Chlorcalcium getrocknet. Der ölige Rückstand wurde durch Reiben mit einem Glasstab unter trockenem Äther fest. Wurde die kristallinische Masse zur Entfernung noch anhaftenden Öles aber auf Tonplatten gebracht, so wurde sie sofort wieder schmierig, so daß es nicht gelang, den Körper infolge seiner großen hygroskopischen Eigenschaft fest und rein zu erhalten.

Erhitzt man das Chlormethylat des Esters mit verdünnter Natronlauge längere Zeit auf dem Wasserbade, dann wird der Ester verseift und man erhält das Chlormethylat der Säure. Zur Gewinnung wurde die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert, und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit wenig, heißem, absolutem Alkohol ausgezogen und trockner Äther im Überschusse hinzugefügt. Nach einiger Zeit schieden sich kleine, weiße Kristalle aus, die durch nochmaliges Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen mit wasserfreiem Äther gereinigt wurden.

An der Luft verwandeln sich die Kristalle auch sehr bald in eine schmierige Masse. Sie schmelzen bei 166°. In Alkohol und Wasser sind sie leicht löslich, unlöslich in Äther, Chloroform und Ligroin. Die Bildung des Chlormethylates der Säure aus dem Chlormethylat des Esters geht nach folgender Formel vor sich:

$$C_{14}H_{17}N_2O_2Cl + H_2O = C_{12}H_{13}N_2O_2Cl + C_2H_5OH.$$

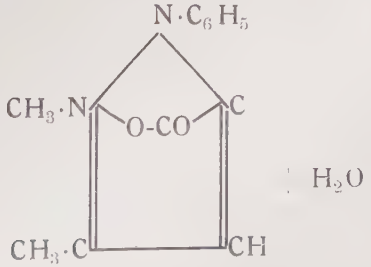


Chlorbestimmung:

0,1314 Substanz gaben 0,0728 Ag Cl.

Gefunden:	Berechnet:
13,77 % Cl.	14,02 % Cl.

Versuch zur Darstellung eines Anhydrides aus dem Jodmethylate des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Pyrazolcarbonsäure-aethylesters.



Eine kleine Menge des Jodmethylates wurde mit der anderthalbfachen molekularen Menge feuchten Silber-

oxydes in kalter, wässeriger Lösung solange geschüttelt, bis sich Jodsilber gebildet hatte. Das Silberoxyd war frisch bereitet worden durch Fällung von Silbernitratlösung mit Natronlauge, worauf der gebildete Niederschlag auf dem Filter solange mit Wasser gewaschen wurde, bis das ablaufende Waschwasser neutral reagierte. Die Mischung wurde alsdann vom Jodsilber getrennt, das Filtrat, welches alkalische Reaktion zeigte, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, und der Rückstand im Vacuumexsikkator getrocknet. Er bildete so eine schmutzige, graue Masse. Zur Reinigung wurde diese in wenig absolutem Alkohol gelöst, und die Lösung zur Entfernung noch vorhandenen Silberoxyds filtriert. Das Filtrat wurde fast bis zur Trockne eingedampft und 24 Stunden lang im Vacuumexsikkator stehen gelassen. Nach dieser Zeit blieb ein fester Rückstand, bestehend aus einem Conglomerat von kleinen, weißen Kristallen, die nach wiederholtem Umkristallisieren bei 110—111° schmolzen. Dieselben sind in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, unlöslich in Äther, Chloroform und Ligroin. Beim Erwärmen im trockenen Reagensglase geben sie Kristallwasser ab.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

I. 0,1036 Substanz gaben 0,2328 CO_2 und 0,0537 H_2O.
II. 0,1315 Substanz gaben 0,2960 CO_2 und 0,0714 H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
I. 61,28 % C	61,54 % C.
5,76 % H	5,98 % H.
II. 61,39 % C	
6,03 % H.	

Stickstoffbestimmung:

0,1473 Substanz gaben 14,6 ccm Stickstoff bei 14° und 770 mm Druck.

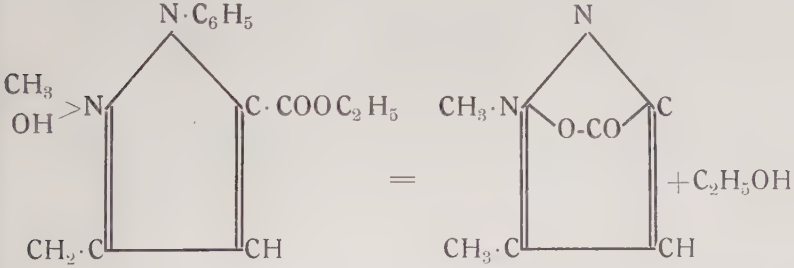
Gefunden:	Berechnet:
11,75 % N.	11,96 % N.

Wasserbestimmung:

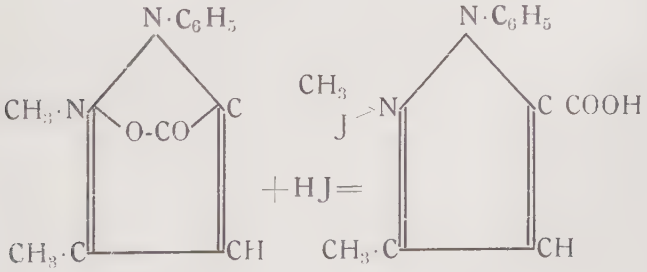
0,1716 Substanz erlitten beim Trocknen einen Verlust von 0,0130.

Gefunden:	Berechnet:
7,57 % H_2O.	7,69 % H_2O.

Der chemische Vorgang hat sich so abgespielt, daß aus dem Jodmethylate des Esters das Jod als Jodsilber abgeschieden wurde, und daß an die Stelle des Jodes die Hydroxylgruppe des feuchten Silberoxydes getreten ist. Beim Erwärmen spaltet sich dann Alkohol ab unter Bildung des Anhydrides.



Aus dem Säureanhydrid entsteht durch Anlagerung von Jodwasserstoff das schon erwähnte Jodmethylat der Säure.



Das Anhydrid wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und mit einer konz. Jodwasserstofflösung im Überschusse versetzt. Nach dem teilweise Verdunsten des Lösungs-

mittels auf dem Wasserbade schieden sich aus dem Filtrate beim Erkalten fast weiße, durch Jod etwas braun gefärbte Kristalle ab, die nach dem Abpressen auf Ton mit Chloroform von anhaftendem Jod befreit wurden. Zur weiteren Reinigung wurden sie aus sehr wenig Alkohol umkristallisiert, und erwiesen sich dann in Kristallform und Schmelzpunkt identisch mit dem auf anderem Wege erhaltenen und schon beschriebenen Jodmethylat.

Metalldoppelsalze des Antipyrinchlorides.

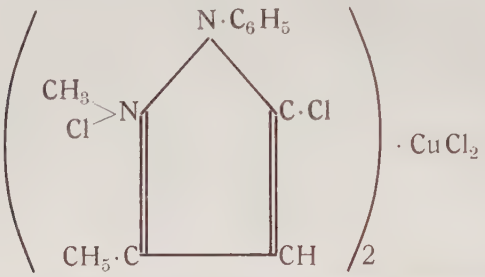
Um von dem Kondensationsprodukte des Antipyrinchlorides mit Benzaldehyd eine größere Ausbeute zu erzielen, war versucht worden, unter Zusatz von Zinkoxyd zu kondensieren.

Es gelang jedoch, wie in der Einleitung schon gesagt, die Kondensation auf diese Weise nicht. Aus der Reaktionsmasse wurde aber ein in weißen, schönen Blättchen kristallisierender Körper gewonnen, der nach dem Ergebnisse der Untersuchung ein Doppelsalz, das Zinkchlorid-Antipyrinchlorid war. Da das Antipyrinchlorid große Neigung zu haben schien, leicht mit anorganischen Salzen Doppelsalze zu bilden, was ja von anderen Pyrazol- bezw. Pyrazolabkömmlingen bekannt ist, so wurden Versuche angestellt, noch andere Doppelsalze herzustellen.

In der ersten Gruppe des periodischen Systems nun zeigte das Kupfer, speziell das Kupferchlorid die Eigenschaft ein Doppelsalz zu bilden. Das Golddoppelsalz ist schon hergestellt worden (Ber. 32, 2404) und zwar ist ein Molekül Antipyrinchlorid und 1 Molekül Goldchlorid zusammengetreten; es besitzt den Schmelzpunkt 145°.

Antipyrinchloridkupferchlorid.

$(C_{11}H_{12}N_2Cl)_2.CuCl_2$. Mol. Gew. 620,6.



Zur Herstellung des Salzes wurde Kupferchlorid in Alkohol, dem einige Tropfen Salzsäure zugefügt waren, gelöst, und die Lösung einer alkoholischen Lösung von Antipyrinchlorid zugefügt. Die gelbgrüne anfangs milchig aussehende Flüssigkeit schied nach längerem Stehen Kristalle aus, die sofort auf Ton abgetrocknet wurden. Durch Umkristallisieren aus wenig salzsäurehaltigem Alkohol wurden die Kristalle gereinigt und die noch anhaftende Salzsäure durch Aufbewahren des Salzes über Kaliumhydroxyd entfernt. Die Kristalle zeigen eine gelbe Farbe, die an der Luft gar bald schmutzig braun wird. Sie sind leicht löslich in Wasser; Alkohol löst sie nur in der Wärme auf, in Chloroform sind sie kaum löslich, unlöslich in Äther, Ligroin und anderen organischen Lösungsmitteln. Aus alkoholischer Lösung scheidet trockener Äther das Salz in Kristallen aus. Die Bestimmung des Kupfers wurde in der Weise ausgeführt, daß in einer Probe die organische Substanz vor dem Ausfällen mit Schwefelwasserstoff zuerst durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade und darauffolgendes Eindampfen zerstört wurde, während in einer zweiten Probe das Kupfer in wässeriger, angesäuerter Lösung mit Schwefelwasserstoff sofort ausgefällt wurde. Hierbei wurde festgestellt, daß das Kupfer auch auf letztere Art quantitativ ausfällt. Der Körper schmilzt bei 175°.

Kupferbestimmung als CuO.

I. 0,4805 Substanz gaben 0,0614 CuO.

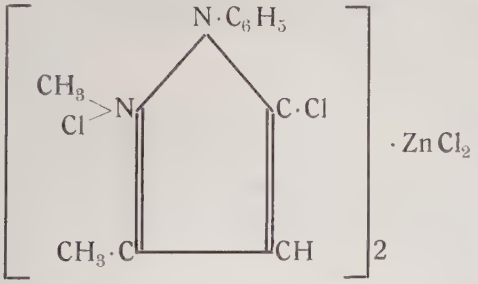
II. 0,4397 Substanz gaben 0,0558 CuO.

Gefunden:	Berechnet:
I. 10,21 % Cu	10,25 % Cu.
II. 10,14 % Cu	

In der II. Gruppe des periodischen Systems zeigten Zink, Cadmium und Quecksilber die Eigenschaft, mit dem Antipyrinchlorid Doppelsalze zu bilden.

Antipyrinchloridzinkchlorid.

$(C_{11}H_{12}N_2Cl_2)_2ZnCl_2$. Mol. Gew. 622,4.



Das Zinkchlorid-Doppelsalz war bei den Kondensationsversuchen von Benzaldehyd und Antipyrinchlorid mittels Zinkoxyd zufällig erhalten worden und entstand natürlich auch, als anstatt Zinkoxyd direkt Zinkchlorid zur ev. besseren Kondensation angewandt wurde.

Das Gemisch wurde 8 Stunden bei 160° im geschlossenen Rohre erhitzt. Nachdem das überschüssige Benzaldehyd sowie das gebildete Chlorpyrazol mit Wasserdämpfen übergetrieben war, wurde der Rückstand in wenig Alkohol aufgelöst, und die Lösung mit trockenem Äther im Überschusse versetzt. Nach einiger Zeit hatten sich Kristalle abgeschieden, die auf Ton abgepreßt und durch wiederholtes Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Die schönen, glänzend weißen Kristallblättchen schmelzen bei 202—204°. Sie sind in Alkohol und Wasser löslich, unlöslich in Äther, Chloroform und anderen or-

ganischen Lösungsmitteln. Der Körper ist so zusammengesetzt, daß 2 Mol. Antipyrinchlorid sich mit 1 Mol. Zinkchlorid zu einem Doppelsalze vereinigt haben.

Am bequemsten erhält man das Zinkchlorid-Antipyrinchlorid durch Zusatz einer Lösung von Chlorzink in Alkohol zu einer alkoholischen Antipyrinchloridlösung, wobei sich das Doppelsalz bald in schönen Kristallen abscheidet, die durch Umkristallisieren aus Alkohol leicht gereinigt werden können.

Zinkbestimmung als ZnO.

I. 0,5260 Substanz gaben 0,0700 ZnO.
II. 0,6091 Substanz gaben 0,0798 ZnO.

Gefunden:	Berechnet:
I. 10,69 % Zn	10,51 % Zn.
II. 10,53 % Zn.	

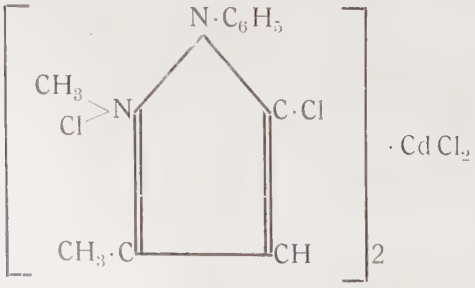
Chlorbestimmung nach Carius.

I. 0,2739 Substanz gaben 0,3746 AgCl.
II. 0,4680 Substanz gaben 0,6423 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
I. 33,82 % Cl.	34,22 % Cl.
II. 33,94 % Cl.	

Antipyrinchloridcadmiumchlorid.

$(C_{11}H_{12}N_2Cl_2)_2CdCl_2$. Mol. Gew. 669,4.



Eine kalte, wässerige Lösung von Cadmiumchlorid wurde mit einer wässerigen kalten Antipyrinchlorid-

lösung versetzt. Die zusert milchigweiß ausssehende Flüssigkeit schied bald einen harzigen, weißen Niederschlag aus; derselbe wurde durch Abpressen auf Tonplatten getrocknet und zerkleinert. Darauf wurde er in viel heißem Wasser aufgelöst. Beim Erkalten schieden sich aus dem Filtrate schöne, weiße, lange Kristallnadeln aus, die von der Flüssigkeit getrennt wurden. Im Schmelzröhrchen erhitzt zeigen sie den Schmelzpunkt 198°. An der Luft nehmen sie sehr bald eine rötliche Färbung an. Im Wasser und Alkohol sind sie unter Erwärmen löslich. Unlöslich sind sie in Chloroform, Äther, Ligroin und anderen organischen Lösungsmitteln. Zur Cadmiumbestimmung wurde die Substanz mit rauchender Salpetersäure im Einschmelzrohre zerstört.

I. Cadmiumbestimmung als CdO.
0,6303 Substanz gaben 0,1190 CdO.
II. Cadmiumbestimmung als CdS.
0,5778 Substanz gaben 0,1257 CdS.

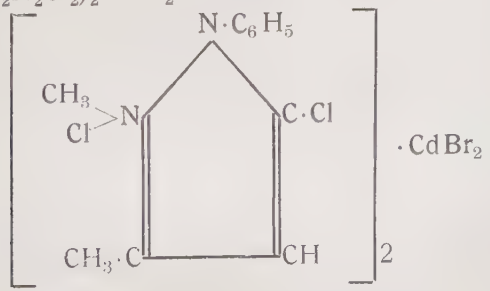
Gefunden:	Berechnet:
I. 16,53 % Cd	16,79 % Cd.
II. 16,92 % Cd	16,79 % Cd.

Chlorbestimmung nach Carius.
0,1849 Substanz gaben 0,2372 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
31,74 % Cl.	31,82 % Cl.

Antipyrinchloridcadmiumbromid.

$(C_{11}H_{12}N_2Cl_2)_2CdBr_2$. Mol. Gew. 758,4.



Zu einer schwach bromwasserstoffsauren kalten, wässerigen Lösung von Cadmiumbromid wurde eine wässerige kalte Antipyrinchloridlösung hinzugefügt. Genau wie auch beim Antipyrinchloridcadmiumchlorid schied sich aus der milchig aussehenden Flüssigkeit ein harziger Kuchen von gelblicher Farbe aus. Derselbe wurde auf Ton abgepreßt, zerkleinert und durch Umkristallisieren aus heißem Wasser, dem ein wenig Bromwasserstoff zugefügt wurde, gereinigt. Der Körper bildete schöne, lange, gelbliche Kristallnadeln, die an der Luft im Gegensatz zum Antipyrinchloridcadmiumchlorid nicht so leicht verändert werden. Der Körper schmilzt glatt bei 169°. Während er in Wasser und Alkohol nur unter Erwärmen löslich ist, ist er in Chloroform, Benzol, Ligroin und sonstigen Lösungsmitteln unlöslich. Die Halogenbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, daß nach dem Wägen des Gemisches von Chlorsilber und Bromsilber im Allihn'schen Rohre das Gemisch durch übergeleitetes Chlorgas in Chlorsilber übergeführt wurde. Die Metallbestimmung wurde wie beim Cadmiumchloridsalz ausgeführt.

I. Cadmiumbestimmung als CdO.
0,6854 Substanz gaben 0,1148 CdO.

II. Cadmiumbestimmung als CdS.
0,7236 Substanz gaben 0,1333 CdS.

Gefunden:	Berechnet:
I. 14,66 % Cd	14,82 % Cd.
II. 14,33 % Cd.	

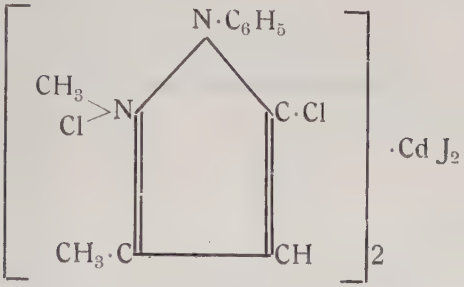
Halogenbestimmung nach Carius.

0,4544 Substanz gaben 0,5723 Chlor-Bromsilber, mit Cl behandelt = 0,5196 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
19,04 % Cl	18,72 % Cl.
20,84 % Br	21,19 % Br.

Antipyrinchloridcadmiumjodid.

$(C_{11}H_{12}N_2Cl_2)_2CdJ_2$. Mol. Gew. 852,4.



Analog dem Antipyrinchloridcadmiumchlorid und Antipyrinchloridcadmiumbromid wurde auch das Cadmiumjodiddoppelsalz des Antipyrinchlorides hergestellt. Eine kalte, wässerige Cadmiumjodidlösung, die mit etwas Jodwasserstoffsäure versetzt war, wurde mit wässeriger Antipyrinchloridlösung gemischt. Hierbei schied sich sofort ein schneeweißer Niederschlag aus, der abgenutscht, mit Wasser ausgewaschen und auf Ton getrocknet wurde. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser wurde der Körper als ganz feinkristallinischer Niederschlag erhalten. Der Körper ist an der Luft unveränderlich; in Wasser und Alkohol ist er schwer und nur unter Erwärmen löslich, unlöslich ist er in Chloroform, Äther und den üblichen organischen Lösungsmitteln. Im Schmelzröhrchen für sich erhitzt schmilzt der Körper bei 149°. Die Metallanalyse sowie auch die Halogenbestimmung wurde wie beim Antipyrinchloridcadmiumbromid ausgeführt.

Cadmiumbestimmung als CdS.

0,7012 Substanz gaben 0,1168 CdS.

Gefunden:	Berechnet:
12,96 % Cd	13,19 % Cd.

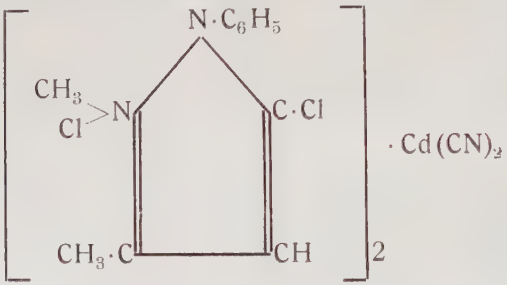
Halogenbestimmung nach Carius.

0,3014 Substanz gaben 0,3684 Chlor-Jodsilber, mit Cl behandelt = 0,3043 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
16,73 % Cl	16,66 % Cl.
29,52 % J	29,80 % J.

Antipyrinchloridcadmiumcyanid.

$(C_{11}H_{12}N_2Cl_2)_2Cd(CN)_2$. Mol. Gew. 650,4.



Eine wässerige Antipyrinchloridlösung wurde mit Cadmiumcyanid einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Es bildete sich eine trübe, ölige Flüssigkeit am Boden des Gefäßes, die isoliert wurde und dann nach mehrtägigem Stehen gelbe, wohl ausgebildete Kristalle ausschied. Dieselben wurden von dem noch anhaftenden Öl getrennt, auf Ton gebracht und getrocknet. Zur Reinigung wurden sie nochmals in heißem Wasser gelöst, wobei sich wieder die milchige Trübung bildete; nach einigen Tagen ruhigen Stehens kristallisierte die Verbindung in schönen, derben, flachen Nadeln aus. Die Kristalle bilden beim Zerreiben ein weißes Pulver, das im Schmelzröhrchen erhitzt bei 179° schmilzt. Der Körper ist löslich in Alkohol und Wasser, sowie in geringer Menge auch in Chloroform, unlöslich dagegen in Äther, Ligroin und sonstigen organischen Lösungsmitteln. Zur Metallbestimmung wurde die Substanz mit 30 %igem Wasserstoffsuperoxyd zerstört.

Cadmiumbestimmung als CdS.

I. 0,7234 Substanz gaben 0,1566 CdS.

II. 0,6706 Substanz gaben 0,1464 CdS.

Gefunden:	Berechnet:
I. 16,84 % Cd	17,28 % Cd.
II. 16,98 % Cd.	

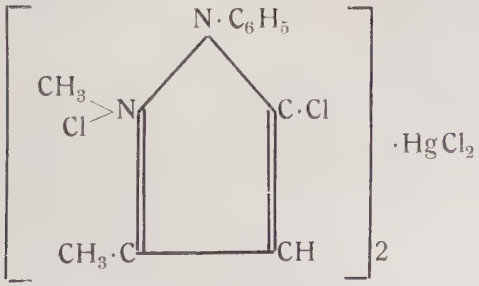
Chlorbestimmung nach Carius.

0,4380 Substanz gaben 0,3882 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
21,93 % Cl.	21,83 % Cl.

Quecksilberchlorid gibt mit Antipyrinchlorid zwei Salze, das Monoantipyrinchloridquecksilberchlorid, das schon hergestellt wurde (Ber. 32, 2404) und farblose, derbe Kristalle vom Schmelzpunkt 98° bildet, sowie das Diantipyrinchloridquecksilberchlorid.

$(C_{11}H_{12}N_2Cl_2)_2HgCl_2$. Mol. Gew. 757.



Zur Herstellung des Diantipyrinchloridquecksilberchlorides wurde eine alkoholische Quecksilberchloridlösung mit einer alkoholischen Antipyrinchloridlösung versetzt. Es schied sich sofort ein feinkristallinischer Niederschlag aus, der abgenutscht und alsdann zuerst mit Alkohol und darauf mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Trocknen auf Tonplatten wurde er durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißem Alkohol gereinigt, wobei sich der Körper als rein weißer, glänzender kristallinischer Niederschlag ausschied. Der Körper schmilzt glatt bei 187°. An der Luft nimmt er leicht eine gelbliche Färbung an. In Wasser ist er kaum löslich, in Alkohol

beim Erwärmen; Äther, Ligroin, Benzol u. a. lösen ihn nicht. Chloroform nimmt nur Spuren auf. Bei der Metallbestimmung wurde die organische Substanz mit konzentrierter Salpetersäure im Rohre zerstört und das Quecksilber nach Verjagen des Säureüberschusses mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Bei der Halogenbestimmung wurde der durch Silbernitrat entstandene Niederschlag mit Ammoniakflüssigkeit geschüttelt, die Lösung filtriert und das Filtrat mit Salpetersäure angesäuert, wobei sich reines Chlorsilber abschied.

Quecksilberbestimmung als HgS.

I. 0,4006 Substanz gaben 0,1202 HgS.
II. 0,6238 Substanz gaben 0,1897 HgS.

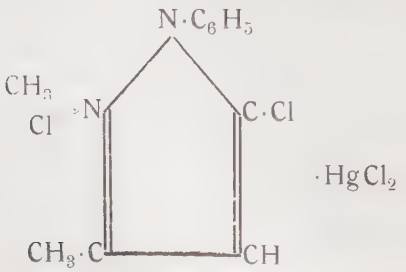
Gefunden:	Berechnet:
I. 25,85 % Hg.	26,42 % Hg.
II. 26,20 % Hg.	

Chlorbestimmung nach Carius.

0,2375 Substanz gaben 0,2719 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
28,32 % Cl.	28,14 % Cl.

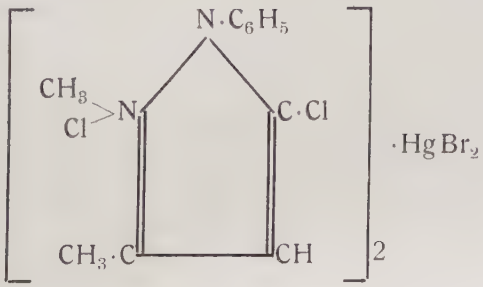
Zur Darstellung des Monoantipyrinchloridquecksilberchlorides arbeitet man nicht in alkoholischer Lösung, sondern man fügt zu einer wässerigen Quecksilberchloridlösung eine wässerige Antipyrinchloridlösung, worauf die Verbindung sofort als rötlichweißer, harziger Körper ausfällt, der schon von Pasternack untersucht wurde.



Erhitzt man diesen Körper längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflußkühler mit viel Alkohol, so geht er allmählich vollständig in Lösung. Aus der Lösung scheiden sich nach dem Erkalten feine, glänzend weiße Kristalle von Diantipyrinchloridquecksilberchlorid von obigem Schmelzpunkt aus. Ein Teil des Quecksilberchlorides wird dabei frei und bleibt in Lösung. Es hängt also die Zusammensetzung des Salzes vom Lösungsmittel der Komponenten ab.

Diantipyrinchloridquecksilberbromid.

$(C_{11}H_{12}N_2Cl)_2HgBr_2$. Mol. Gew. 846.



Dieses Doppelsalz des Antipyrinchlorides wurde analog dem Doppelsalz des Quecksilberchlorides hergestellt. Eine heiße, alkoholische Lösung vom Quecksilberbromid, der einige Tropfen Bromwasserstoffsäure zugesetzt waren, wurde mit einer heißen, alkoholischen Lösung von Antipyrinchlorid versetzt.

Beim Erkalten schied sich das Doppelsalz in feinen, weißen, glänzenden Kristallblättchen aus, die durch mehrmaliges Auswaschen mit Alkohol und dann mit Wasser gereinigt wurden. Darauf wurden sie noch zweimal aus schwachbromwasserstoffsäurehaltigem Alkohol umkristallisiert, auf Ton getrocknet und zur Entfernung noch etwa vorhandener Bromwasserstoffsäure über Kalium-

hydroxyd einige Zeit aufbewahrt. Der Körper schmilzt im Röhrchen für sich erhitzt bei 175°. Ebenso wie das Cadmiumbromidsalz des Antipyrinchlorids luftbeständiger ist wie das Chlorid ist auch das Quecksilberbromiddoppelsalz viel luftbeständiger wie das Quecksilberchloriddoppelsalz. In Wasser ist der Körper nahezu unlöslich, löslich in heißem Alkohol; Chloroform nimmt Spuren auf; unlöslich ist er in Äther, Ligroin u. a. Die Metallbestimmung wurde wie beim Quecksilberchloriddoppelsalz ausgeführt. Die Halogenbestimmung wurde folgendermaßen bewerkstelligt: Da bei Gegenwart von Quecksilbersalzen beim Fällen der Halogene mit Silbernitrat der Niederschlag immer basisches Quecksilbersalz beigemengt enthält, wurde das Halogensilbergemisch nach dem Sammeln auf einem Filter sorgfältig in ein Becherglas gespritzt und in die Flüssigkeit reines metallisches Zink gebracht. Nach Vollendung der Umsetzung wurde filtriert, und in dem Filtrate die Halogene mit Silbernitrat nach den Regeln der Analyse ausgefällt.

Quecksilberbestimmung als HgS.

0,4632 Substanz gaben 0,1283 HgS.

Gefunden:	Berechnet:
23,87 % Hg.	23,64 % Hg.

Halogenbestimmung nach Carius.

0,3687 Substanz gaben 0,4130 Chlor-Bromsilber, mit Cl behandelt = 0,3748 AgCl.

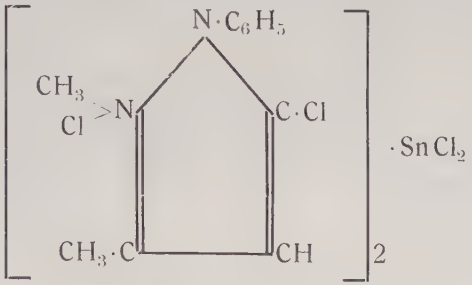
Gefunden:	Berechnet:
16,89 % Cl.	16,79 % Cl.
18,61 % Br.	18,91 % Br.

Die Versuche, Doppelsalze mit Metallverbindungen aus der III. Gruppe des periodischen Systems herzustellen, hatten ein negatives Resultat.

In der IV. Gruppe des periodischen Systems zeigt das Zinn große Neigung, Doppelsalze mit Antipyrinchlorid zu bilden.

Antipyrinchloridstannochlorid.

$(C_{11}H_{12}N_2Cl_2)_2SnCl_2$. Mol. Gew. 676.



Eine kalte Lösung von Antipyrinchlorid in Alkohol wurde tropfenweise mit einer alkoholischen Zinnchlorürlösung versetzt. Hierbei schied sich sofort ein weißer, kristallinischer Niederschlag aus. Derselbe wurde mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet. Darauf wurde er durch starkes Schütteln in viel Alkohol aufgelöst. Der Alkohol wurde alsdann im Exsikkator unter vermindertem Druck verdunstet, wobei sich das Antipyrinchloridstannochlorid als gelblich weißer, kristallinischer Niederschlag am Boden des Gefäßes ausschied. Man kann den Körper auch herstellen durch tropfenweisen Zusatz von Zinnchlorürlösung zu einer kalten, wässerigen Lösung von Antipyrinchlorid. Er bildet dann aber keine Kristalle, sondern ein mikrokristallinisches Pulver. Der Körper nimmt sehr leicht eine rötliche Farbe an. Er löst sich in Wasser und Alkohol, insbesondere in der Wärme auf, dagegen ist er in Äther, Chloroform, Ligroin u. a. unlöslich. Für sich im Schmelzröhrchen erhitzt schmilzt er glatt bei 216°.

Zur Metallbestimmung wurde die organische Substanz mit Kaliumchlorat und Salzsäure zerstört. Bei der Halogenbestimmung wurde so verfahren, daß der Niederschlag, der neben Chlorsilber noch Zinnsäure enthalten konnte, mit dem Filter verascht wurde. Dann wurde mit Wasser

versetzt, und metallisches Zink hinzugefügt. Nach 24 Stunden wurde abfiltriert, und das Chlor des im Filtrat sich befindlichen Zinkchlorids mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung gefällt.

Zinnbestimmung als SnO_2.

I. 0,6388 Substanz gaben 0,1436 SnO_2.
II. 0,8340 Substanz gaben 0,1885 SnO_2.

Gefunden:	Berechnet:
I. 17,72 % Sn.	17,60 % Sn.
II. 17,81 % Sn.	

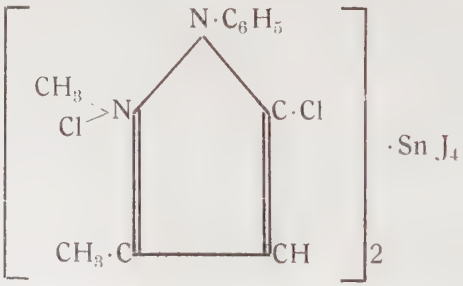
Chlorbestimmung nach Carius.

0,2916 Substanz gaben 0,3661 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
31,06 % Cl.	31,51 % Cl.

Antipyrinchloridstannijodid.

$(C_{11}H_{12}N_2Cl_2)_2SnJ_4$. Mol. Gew. 1113,0.



Eine kleine Menge Stannijodid wurde in Chloroform kalt gelöst und die klare Lösung mit einer alkoholischen Antipyrinchloridlösung versetzt. Sofort schied sich ein safrangelber, feinkristallinischer Niederschlag ab. Derselbe wurde abgenutscht, mit Chloroform gewaschen und alsdann auf Tonplatten über Chlorkalcium getrocknet. An der Luft zersetzt sich der Körper nicht. Er schmilzt bei 228°.

In Wasser zersetzt er sich unter Abscheidung eines weißen Pulvers. In heißem Alkohol und Chloroform ist er mit brauner Farbe wenig löslich, unlöslich ist er in Äther, Ligroin u. a. Die Metallbestimmung und Halogenbestimmung wurde wie beim Antipyrinchloridstannochlorid ausgeführt.

Zinnbestimmung als SnO_2.

0.8459 Substanz gaben 0,1139 SnO_2.

Gefunden:	Berechnet:
10,61 % Sn.	10,69 % Sn.

Halogenbestimmung nach Carius.

0,3376 Substanz gaben 0,4579 Chlor-Jodsilber. Mit Cl behandelt = 0,3482 AgCl.

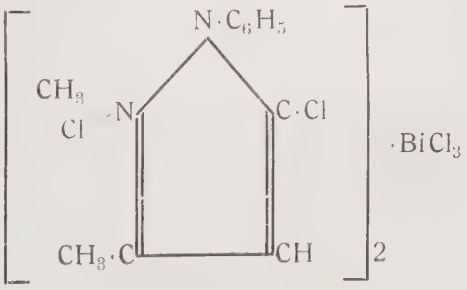
Gefunden:	Berechnet:
12,89 % Cl.	12,76 % Cl.
45,10 % J.	45,64 % J.

Das Doppelsalz einer Bleiverbindung herzustellen gelang nicht.

Die Versuche, die mit Metallen der V. Gruppe des periodischen Systems angestellt wurden, ergaben, daß nur das Wismut die Eigenschaft hat, mit Antipyrinchlorid ein Doppelsalz zu bilden.

Antipyrinchloridwismutchlorid.

$(C_{11}H_{12}N_2Cl_2)_2BiCl_3$. Mol. Gew. 801.



Wismutchlorid wurde in wenig absolut-alkoholischer Salzsäure gelöst, und die Lösung mit absolutem Alkohol verdünnt. Diese wurde nun mit absolut-alkoholischer Antipyrinchloridlösung versetzt, und die Mischung über Schwefelsäure unter vermindertem Druck stehen gelassen. Nach einiger Zeit bildete sich am Boden des Gefäßes ein feiner, kristallinischer Niederschlag. Derselbe wurde abfiltriert und zur Reinigung aus absolutem Alkohol, dem etwas absolut-alkoholische Salzsäure zugefügt war, umkristallisiert. Zum Schlusse wurde der Niederschlag mehreremale mit absolutem Alkohol gewaschen und zur Entfernung noch etwa anhaftender Salzsäure über Kaliumhydroxyd einige Zeit aufbewahrt. So bildet er ein fein kristallinisches Pulver, das den Schmelzpunkt 155° zeigt. Wasser zersetzt den Körper unter Bildung basischen Salzes. Löslich ist der Körper in viel Alkohol, dem alkoholische Salzsäure zugesetzt ist, unlöslich ist er in Äther, Chloroform und Ligroin. In trockener Luft ist er ziemlich beständig, feuchte Luft führt aber bald eine Zersetzung des Körpers herbei.

Die Metallanalyse wurde nach Zerstörung der organischen Substanz mit rauchender Salpetersäure ausgeführt.

Wismutbestimmung als Bi_2S_3.

I. 0,5604 Substanz gaben 0,1822 Bi_2S_3.
II. 0,4520 Substanz gaben 0,1473 Bi_2S_3.

Gefunden:	Berechnet:
I. 26,42 % Bi.	26,03 % Bi.
II. 26,48 % Bi.	

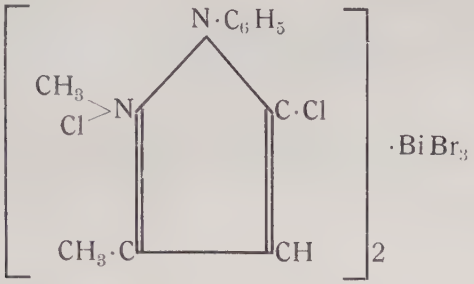
Chlorbestimmung nach Carius.

0,2189 Substanz gaben 0,2770 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
31,31 % Cl.	31,02 % Cl.

Antipyrinchloridwismutbromid.

$(C_{11}H_{12}N_2Cl_2)_2BiBr_3$. Mol. Gew. 934,5.



Zur Herstellung dieses Doppelsalzes wurde Wismutbromid mit absolutem Alkohol gelöst und einige Tropfen Bromwasserstoffsäure hinzugefügt. Zu dieser Lösung wurde Antipyrinchlorid in absolut-alkoholischer Lösung zugesetzt. Sofort schied sich das Antipyrinchloridwismutbromid in feinen, gelben Kristallen aus. Dieselben wurden abfiltriert und mit absolutem Alkohol nachgewaschen. Zur Reinigung wurden sie nochmals aus Alkohol, dem einige Tropfen Bromwasserstoffsäure zugefügt waren, umkristallisiert. Zur Entfernung noch etwa anhaftender Bromwasserstoffsäure wurde der Körper über Kalihydroxyd getrocknet. Er ist in Alkohol löslich, unlöslich in Äther, Ligroin, Chloroform u. a. Wasser zersetzt ihn unter Bildung basischer Salze. Sein Schmelzpunkt liegt bei 73°.

Die Analyse wurde ausgeführt wie beim Wismutchloridsalz des Antipyrinchlorids.

Wismutbestimmung als Bi_2O_3.

0,6476 Substanz gaben 0,1593 Bi_2O_3.

Gefunden:	Berechnet:
22,06 % Bi.	22,31 % Bi.

Halogenbestimmung nach Carius.

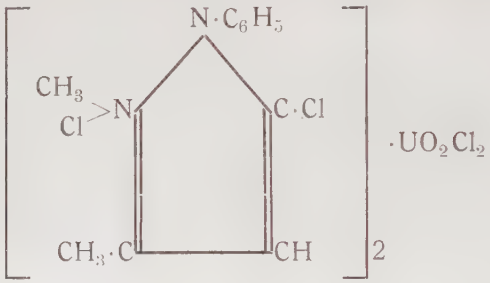
0,4091 Substanz gaben 0,5036 Chlor-Bromsilber, mit Cl behandelt = 0,4455 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
15,60 % Cl.	15,20 % Cl.
25,51 % Br.	25,68 % Br.

In der VI. Gruppe des periodischen Systems bildet das Uranylchlorid mit dem Antipyrinchlorid ein Doppelsalz.

Antipyrinchloriduranylchlorid.

$(C_{11}H_{12}N_2Cl_2)_2UO_2Cl_2$. Mol. Gew. 827,5.



Absolut-alkoholische Antipyrinchloridlösung wurde mit einer Lösung von Uranylchlorid in wenig absolut-alkoholischer Salzsäure tropfenweise versetzt. Sofort schieden sich feine gelbe Kristalle von Antipyrinchloriduranylchlorid aus. Dieselben wurden abfiltriert und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus absolutem Alkohol, dem etwas absolut-alkoholische Salzsäure zugefügt war, gereinigt. Alsdann wurden sie zum Schlusse noch mit absolutem Alkohol gewaschen, und über Kalihydroxyd zur Entfernung noch etwa anhaftender Salzsäure getrocknet. Von Wasser wird die Verbindung zersetzt. In absolutem Alkohol ist sie dagegen in der Wärme unzersetzt löslich; unlöslich in Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol. Der Körper schmilzt bei 230°.

Uranbestimmung als UO_2.

I. 0,4095 Substanz gaben 0,1333 UO_2.

II. 0,5473 Substanz gaben 0,1775 UO_2.

Gefunden:	Berechnet:
I. 32,55 % UO_2.	32,69 % UO_2.
II. 32,43 % UO_2.	

Chlorbestimmung nach Carius.

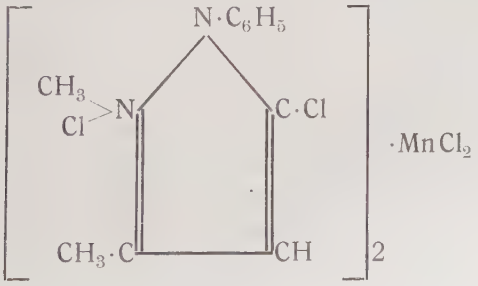
0,3708 Substanz gaben 0,3839 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
25,61 % Cl.	25,74 % Cl.

In der VII. Gruppe des periodischen Systems zeigt Maganochlorid die Eigenschaft, mit Antipyrinchlorid ein Doppelsalz zu bilden.

Antipyrinchloridmanganchlorid.

$(C_{11}H_{12}N_2Cl_2)_2MnCl_2$. Mol. Gew. 612,0.



Eine wässerige, konzentrierte Lösung von Manganochlorid wurde mit Antipyrinchloridlösung versetzt, und die Lösung im Vacuummexsikkator einige Tage beiseite gestellt. In dieser Zeit hatten sich aus der Lösung gelbe Kristalle ausgeschieden. Dieselben wurden von der Flüssigkeit getrennt, auf Ton getrocknet und durch zweimaliges Umkristallisieren aus wenig Wasser gereinigt. Der Körper bildet so wohlausgebildete bernsteingelbe, durchsichtige Kristalle, die im Schmelzröhrchen erhitzt glatt bei 203° schmelzen. In Alkohol sind sie unter Erwärmen löslich. Unlöslich in Chloroform, Äther und Ligroin.

An der Luft sind sie längere Zeit beständig. Die Metallbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, daß die organische Substanz im Einschmelzrohre mit rauchender Salpetersäure zerstört wurde.

I. Manganbestimmung als Mn_3O_4.

0,5411 Substanz gaben 0,0612 Mn_3O_4.

II. Manganbestimmung als MnS.

0,7544 Substanz gaben 0,1062 MnS.

Gefunden:	Berechnet:
I. 8,27 % Mn.	8,99 % Mn.
II. 8,89 % Mn.	

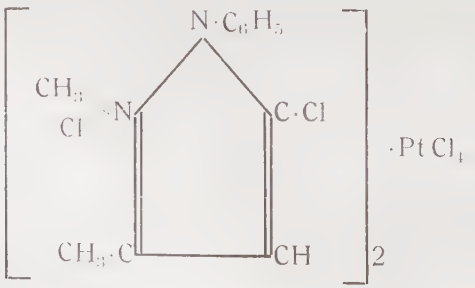
Chlorbestimmung nach Carius.

0,2728 Substanz gaben 0,3824 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
34,68 % Cl.	34,80 % Cl.

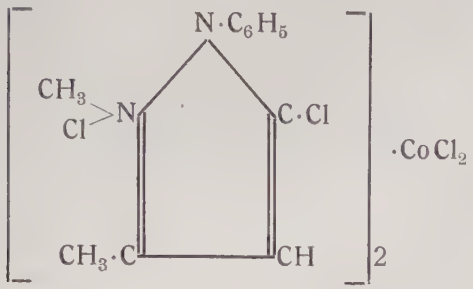
In der VIII. Gruppe des periodischen Systems zeigen Cobalt und Platin die Eigenschaften Doppelsalze mit dem Antipyrinchlorid zu bilden.

Das Platinsalz wurde schon hergestellt (Ber. 32, 2404). Es bildet gelb-rötliche Blättchen, die bei 218° schmelzen, und die sich zusammensetzen aus 2 Mol. Antipyrinchlorid und 1 Mol. Platinchlorid.



Antipyrinchloridcobaltochlorid.

$(C_{11}H_{12}N_2Cl_2)_2CoCl_2$. Mol. Gew. 616.



Heiße, alkoholische, gesättigte Cobaltochloridlösung wurde mit einer Antipyrinchloridlösung gemischt. Beim Erkalten der Lösung schlug die blaßrosa Färbung plötzlich in eine himmelblaue Farbe um, und es begannen sich feine, seidenartige, glänzende, himmelblaue Kristalle von Antipyrinchloridcobaltchloride auszuscheiden. Dieselben wurden abfiltriert, mit Alkohol nachgewaschen und alsdann auf Ton getrocknet. Hierauf wurden sie durch nochmaliges Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Der Körper, der an der Luft beständig ist, schmilzt bei 201°.

Schon in wenig Wasser löst er sich sehr leicht mit blaßroter Farbe auf. Aus dieser Lösung scheidet er sich im Schwefelsäurevacuum in blauen Kristallen wieder aus. Wenig Alkohol löst ihn mit blauer Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser ebenfalls in blaßrosa übergeht. Chloroform, Äther, Ligroin und andere Lösungsmittel nehmen den Körper nicht auf. Zur Metallbestimmung wurde der Körper im Einschmelzrohre mit rauchender Salpetersäure zerstört.

Cobaltbestimmung als Co.

I. 0,5613 Substanz gaben 0,0521 Co.

II. 0,9406 Substanz gaben 0,0906 Co.

Gefunden:	Berechnet:
I. 9,28 % Co.	9,58 % Co.
II. 9,63 % Co.	

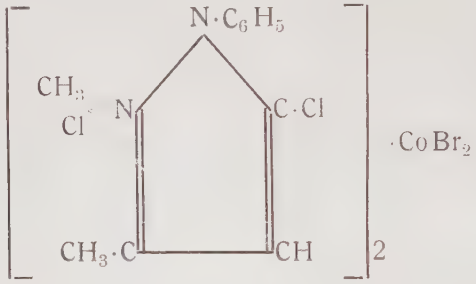
Chlorbestimmung nach Carius.

0,1947 Substanz gaben 0,2690 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
34,18 % Cl.	34,58 % Cl.

Antipyrinchloridcobaltobromid.

$(C_{11}H_{12}N_2Cl_2)_2CoBr_2$. Mol. Gew. 705,0.



Eine kalte, konzentrierte, alkoholische Lösung von Cobaltobromid, der einige Tropfen Bromwasserstoffsäure zugesetzt waren, wurde mit Antipyrinchlorid versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich seidenglänzende, sattblaue Kristalle aus, die abfiltriert, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet wurden. Durch Umkristallisieren aus wenig Alkohol wurden sie gereinigt, und dann, um noch etwa anhaftende Bromwasserstoffsäure zu entfernen, über Kaliumhydroxyd einige Zeit aufbewahrt. Der Körper ist vollkommen luftbeständig und schmilzt im Schmelzröhrchen für sich, erhitzt bei 193°. In Wasser löst er sich leicht auf, wobei sich die Lösung blaßrosa färbt. Wenig Alkohol nimmt ihn mit blauer Farbe auf, die beim Verdünnen mit Alkohol in blaßrosa übergeht. Chloroform, Äther, Ligroin und andere organische Lösungsmittel bringen den Körper nicht in Lösung. Aus der wässerigen Lösung scheidet er sich nicht in Kristallen aus. Zur Metallbestimmung wurde die organische Substanz mit rauchender Salpetersäure zerstört.

Cobaltbestimmung als Co.

0,8341 Substanz gaben 0,0696 Co.

Gefunden:	Berechnet:
8,34 % Co.	8,37 % Co.

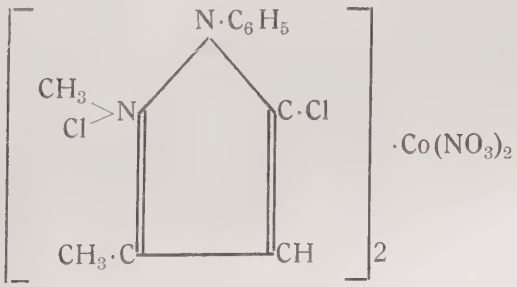
Halogenbestimmung nach Carius.

0,4037 Substanz gaben 0,5391 Chlor-Bromsilber mit Cl behandelt 0,4888 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
20,02 % Cl.	20,14 % Cl.
22,38 % Br.	22,69 % Br.

Antipyrinchloridcobaltonitrat.

$(C_{11}H_{12}N_2Cl_2)_2Co(NO_3)_2$. Mol. Gew. 669,0.



Eine gesättigte Lösung von Cobaltnitrat in Wasser wurde mit einer wässerigen Antipyrinchloridlösung versetzt, und die Lösung im Schwefelsäurevacuum beiseite gestellt. Die anfangs blaßrote Lösung ging, als das Volumen kleiner wurde, in eine himmelblaue Farbe über, und es begannen sich bald kleine, blaue Kristalle abzuscheiden. Dieselben wurden von der Flüssigkeit getrennt und nach dem Abwaschen mit wenig kaltem Alkohol auf Ton getrocknet. Zur Reinigung wurden sie nochmals aus wenig kaltem Wasser umkristallisiert. Der Körper ist nicht sehr luftbeständig. Er zersetzt sich bald und wird mißfarbig.

In reinem Zustande bildet er schöne, ausgebildete Kristalle von lasurblauer Farbe, die bei 188° schmelzen. In Wasser und Alkohol ist der Körper leicht löslich, in kleinen Mengen der Lösungsmittel mit blauer Farbe, in einer größeren Menge mit rosa Farbe. Unlöslich ist er in Äther, Chloroform und Benzol.

Die Metallbestimmung wurde ausgeführt, nachdem die organische Substanz im Einschmelzrohre mit rauchender Salpetersäure zerstört war.

Cobaltbestimmung als Co.

I. 0,5953 Substanz gaben 0,0504 Co.
II. 1,1634 Substanz gaben 0,1001 Co.

Gefunden:	Berechnet:
I. 8,47 % Co.	8,82 % Co.
II. 8,60 % Co.	

Chlorbestimmung nach Carius.

0,3276 Substanz gaben 0,2786 AgCl.

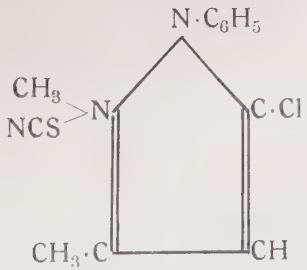
Gefunden:	Berechnet:
21,04 % Cl.	21,23 % Cl.

Einwirkung von doppelchromsaurem Kalium, übermangansaurem Kalium und Rhodankalium auf Antipyrinchlorid.

Die durch Wechselwirkung obiger Salze auf Antipyrinchlorid entstehenden Verbindungen sind nicht als Doppelsalze aufzufassen, sa sie nicht durch Addition sich bilden, sondern als einfache Salze, da aus allen Salzen das Kalium mit dem Chlor in der 2-Stellung als Chlorkalium austritt, während der saure Rest der Salze die in der 2-Stellung des Antipyrinchlorides frei gewordene Valenz bindet.

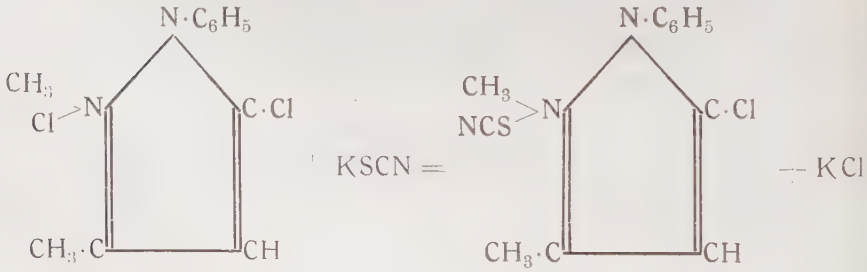
Rhodanmethylat des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols.

$C_{12}H_{12}N_3ClS$. Mol. Gew. 265,5.



Eine gesättigte, kalte wässerige Rhodankaliumlösung wurde einer kalten wässerigen Antipyrinchloridlösung in kleinen Mengen zugefügt. Sofort schied sich ein rötlich-

weißer, harziger Kuchen aus. Derselbe wurde von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser ausgewaschen, auf Ton abgepreßt und zerkleinert. Alsdann wurde er mit Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler einige Zeit erhitzt, wobei er vollständig in Lösung ging. Die Lösung wurde längere Zeit mit Tierkohle gekocht und filtriert. Nach dem Erkalten schieden sich aus dem Filtrate glänzend weiße Kristallnadeln ab, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Alkohol getrocknet wurden. Im Schmelzröhrchen für sich erhitzt schmelzen sie bei 177°. Die Verbindung ist verhältnismäßig unbeständig und nimmt an der Luft bald eine rötliche Färbung an; in Wasser ist der Körper unlöslich, löslich in Alkohol und Chloroform, sowie auch in geringer Menge in Äther und Ligroin. Die Bildung des Körpers war auf die vorhin erwähnte Weise vor sich gegangen.



In der 2-Stellung des Antipyrinchlorids war für das Chlor der Rhodanrest eingetreten.

Chlorbestimmung nach Carius.

I. 0,5456 Substanz gaben 0,2924 AgCl.
II. 0,4967 Substanz gaben 0,2714 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
I. 13,26 % Cl.	13,37 % Cl.
II. 13,52 % Cl.	

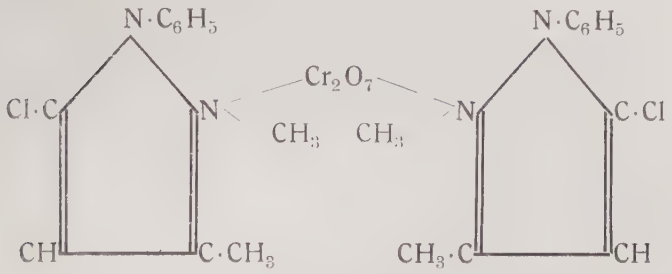
Schwefelbestimmung nach Carius.

0,7003 Substanz gaben 0,6026 $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet:
11,82 % S.	12,05 % S.

Dichromylmethylat des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols.

$(C_{11}H_{12}N_2Cl)_2Cr_2O_7$. Mol. Gew. 631,3.



In einer kalt gesättigten Lösung von doppelchromsaurem Kalium wurde Antipyrinchlorid durch Umschütteln gelöst; hierauf wurde die Flüssigkeit sehr stark abgekühlt, worauf sich nach einigem Stehen in der Kälte sehr schöne, rotgelbe glänzende Kristallblättchen abschieden. Dieselben wurden abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Alsdann wurden sie nochmals aus wenig Wasser unter starker Abkühlung umkristallisiert. Der Körper ist in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich. Der aus Alkohol umkristallisierte Körper zeigt die Eigenschaft, sich an der Luft leicht zu zersetzen, indem er eine schmutzig-braune Farbe annimmt. Überhaupt ist der Körper sehr wenig luftbeständig. In Äther, Chloroform, Ligroin u. a. ist er so gut wie unlöslich. In der wässerigen Lösung der Verbindung erzeugt Silbernitrat keinen Niederschlag. Der Körper hat sich so gebildet, daß 2 Mol. Antipyrinchlorid mit 1 Mol. Kaliumdichromat zusammentreten,

wobei die beiden Chloratome der 2-Stellung mit Kalium als Kaliumchlorid austreten. Für das Chlor tritt der doppeltchromsaure Rest ein, so daß derselbe zwei Pyrazolonkerne miteinander verbindet. Der Körper schmilzt bei 142°.

$$(C_{11}H_{12}N_2Cl_2)_2 + K_2Cr_2O_7 = (C_{11}H_{12}N_2Cl)_2.Cr_2O_7 + 2KCl.$$

Zur Metallbestimmung braucht die organische Substanz nicht zerstört zu werden. Das Chrom läßt sich nach der Reduktion direkt fällen.

Chrombestimmung als Cr_2O_3.

I. 0,6250 Substanz gaben 0,1535 Cr_2O_3.
II. 0,4948 Substanz gaben 0,1232 Cr_2O_3.

Gefunden:	Berechnet:
I. 16,82 % Cr.	16,51 % Cr.
II. 16,92 % Cr.	

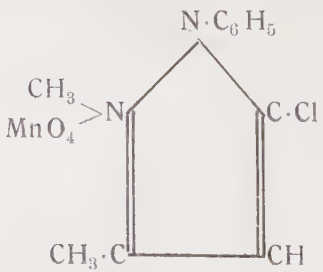
Chlorbestimmung nach Carius.

0.4936 Substanz gaben 0,2211 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
11,08 % Cl.	11,25 % Cl.

Permanganylmethylat des 1-Phenyl-3-Methyl-5-Chlorpyrazols

$C_{11}H_{12}N_2Cl.MnO_4$. Mol. Gew. 326,5.



Eine kalte, gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat wird mit gesättigter Antipyrinchloridlösung gemischt und die Flüssigkeit stark gekühlt. Es schieden sich nach einiger Zeit violette, glänzende Kristallschuppen aus. Dieselben wurden abfiltriert, mit etwas Eiswasser gewaschen und auf Ton abgepreßt. Dann wurden sie nochmals aus wenig eiskaltem Wasser umkristallisiert und im Vacuum über Chlorcalcium schnell getrocknet. Der Körper besitzt eine sehr große Explosionskraft, weshalb er nur in kleinen Mengen hergestellt werden konnte. Bringt man von der Substanz eine ganz geringe Spur in ein Schmelzröhrchen und hält dieses nur in die Nähe einer Flamme, so explodiert der Körper unter heftigem Knall. Etwas mehr Substanz führt bei der Explosion ein Zertrümmern des Röhrchens herbei. Selbst schon durch Reibung kommt der Körper zur Explosion. Wegen dieser Eigenschaft konnte der Körper auf seine Lösungsfähigkeit in organischen Lösungsstoffen nicht untersucht werden, ebenso mußte die Bestimmung des Schmelzpunktes unausgeführt bleiben. Im Wasser ist der Körper ziemlich leicht mit violetter Farbe löslich. An der Luft ist er sehr unbeständig, ja sogar im geschlossenen Gefäße zersetzt er sich in ganz kurzer Zeit, wobei er sich schwarz färbt.

Die Metallanalyse und auch die Chlorbestimmung wurden in der Weise ausgeführt, daß die anzuwendende Menge des frisch bereiteten, trocknen Körpers gewogen und zur Zersetzung einige Tage beiseite gestellt wurde. War diese eingetreten, was an der schwarzen Färbung leicht zu erkennen war, dann wurde die Substanz im Einschmelzrohre mit rauchender Salpetersäure zerstört.

Manganbestimmung als Mn_3O_4.

I. 0,6093 Substanz gaben 0,1476 Mn_3O_4.

II. 0,9676 Substanz gaben 0,2299 Mn_3O_4.

Gefunden:	Berechnet:
I. 17,45 % Mn.	16,85 % Mn.
II. 17,12 % Mn.	

Chlorbestimmung nach Carius.

0,3504 Substanz gaben 0,1510 AgCl.

Gefunden:	Berechnet:
10,66 % Cl.	10,87 % Cl.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. A. Michaelis angefertigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Michaelis für die viele Anregung und Unterstützung bei der Arbeit an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Geboren wurde ich am 27. April 1881 zu Siegen (Westf.) als Sohn des Markscheiders und jetzigen Bergwerksdirektors Heinrich Rosenthal und seiner Frau Elisabeth, geb. Nölke.

Ich besuchte die Volksschule und städtische Rektoratschule zu Ahlen (Westf.) und kam dann auf das Kgl. Gymnasium zu Warendorf, wo mir im Frühjahr 1897 das Zeugnis zum einjährig-freiwilligen Dienste erteilt wurde.

Nach beendeter 3jähriger Lehrzeit bestand ich in Coblenz das Apothekergehilfenexamen, konditionierte 3 Jahre und bezog darauf die Universitäten in München und Bonn. Im November 1904 bestand ich in Bonn das pharmazeutische Staatsexamen mit sehr gut und im Februar 1905 ebendaselbst das Verbandsexamen. Im Sommersemester 1905 begann ich in Rostock eine chemische Arbeit; im Sommer 1907 bestand ich daselbst das Nahrungsmittelchemikerexamen. Im Frühjahre 1908 beendete ich meine Arbeit und bin seit Herbst 1908 Apothekenbesitzer in Ahlen (Westf.).

Ich promovierte in Rostock am 2. Dezember 1910.